

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



INFLUENCIA DEL SUSTRATO EN EL COMPORTAMIENTO A LA
CORROSIÓN DE PELÍCULAS DE NITRURO DE TÁNTALO.

PRESENTA:

ING. JUAN FRANCISCO FLORES PRECIADO.

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



INFLUENCIA DEL SUSTRATO EN EL COMPORTAMIENTO A LA
CORROSIÓN DE PELÍCULAS DE NITRURO DE TÁNTALO.

PRESENTA:

ING. JUAN FRANCISCO FLORES PRECIADO.

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de nitruro de tántalo”, realizada por el alumno JUAN FRANCISCO FLORES PRECIADO, con número de matrícula 1265757, sea aceptada para su defensa como opción al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Asesor
Dr. Rafael Colás Ortiz

Revisor
Dra. Maria Idalia del Consuelo
Gómez de la Fuente

Revisor
Dra. Sandra Rodil Posada.

Vo.Bo.
Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L. Agosto 2005

PRÓLOGO.

Conocí a Juan Francisco Flores hace unos años, cuando siendo estudiante de ingeniería mecánica de la Facultad de Ingeniería en la Universidad Autónoma de Baja California, acudió a mi laboratorio de corrosión y materiales solicitando ser aceptado para participar como auxiliar de investigación dentro de un programa de prácticas profesionales.

Su buen historial académico y el profundo interés que mostraba por interactuar con el campo de la investigación, le abrieron las puertas del laboratorio y de inmediato se incorporó en el desarrollo de un proyecto relacionado con la corrosión de metales utilizados en la industria electrónica. Un dato curioso que cabe resaltar es que él siempre dijo que aunque le gustaba el estudio de la corrosión prefería seguir sus estudios de postgrado en el área de diseño mecánico.

Dirigí su tesis de licenciatura y su participación como becario fue fundamental para el éxito del proyecto, esto nos permitió elaborar nuestras dos primeras publicaciones en conjunto, una de ellas para la Revista Ingenierías de la UANL. Actualmente seguimos colaborando en proyectos de investigación y ello me ha permitido ver con agrado una sólida evolución en su desarrollo como investigador, formación que ha sabido complementada con entrenamientos específicos en diversas instituciones del país y la divulgación del conocimiento generado.

La presente tesis de maestría, ***Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN***, representa un esfuerzo serio y la dedicación de un estudiante de postgrado interesado por informar al público acerca de las bondades de nuevos tipos de recubrimientos para protección anticorrosiva y los aspectos científicos y tecnológicos que estos involucran. El autor realiza una buena introducción al tema exponiendo el carácter económico de la corrosión y el papel de los recubrimientos para el control de este problema que afecta a los materiales en mayor grado a medida que la tecnología avanza, de ahí la necesidad de nuevas tecnologías de recubrimientos basados en nitruros metálicos. En el capítulo II se establecen de una manera balanceada los fundamentos teóricos de la electroquímica de los procesos de corrosión como una reacción de superficie. Una breve descripción de los recubrimientos metálicos por electrodeposición o inmersión, por conversión química, deposición física de fase vapor y plasma, es presentada en el capítulo III. Los principios de las técnicas experimentales empleadas en la realización de la investigación son tratadas en el capítulo IV con detalle de profundidad moderada, de lectura ágil y fácil comprensión aun cuando trata de conceptos modernos y técnicas analíticas sofisticadas. Los resultados obtenidos a través de la ejecución de una bien planeada batería de ensayos con las técnicas experimentales seleccionadas, son ricos en la caracterización de superficies de los recubrimientos y del fenómeno de corrosión, que ocurre en un medio de cloruros que permite distinguir el comportamiento del sustrato metálico. Todos los resultados son bien ilustrados mediante el uso de tablas, figuras, microfotografías y espectros, discutidos en detalle. Finalmente concluye con los resultados más importantes de su investigación haciendo las recomendaciones adecuadas de acuerdo a los diversos sustratos y establece la pauta a seguir para la continuidad de la investigación.

Esta tesis seguramente llevará las experiencias adquiridas por Juan durante la realización de su maestría a un grupo de entusiastas en el tema de investigación y también motivará a aquellos jóvenes universitarios que tengan la oportunidad de leerla.

Por último felicito al autor por mantener la trayectoria de los inicios de su investigación ya que estoy seguro llegará a ser un reconocido investigador de la corrosión.

Dr. Benjamín Valdez Salas

Red Nacional de Corrosión, Instituto de Ingeniería, UABC.

Gracias a la vida, que me ha dado tanto.

Dedicado a mi hermosa familia el mayor de mis regalos.

No debes ser grande para empezar,

pero debes empezar para ser grande.

AGRADECIMIENTOS

Dios, gracias por siempre hacerme sentir que estás conmigo.

A mi hermosa familia que siempre han sido el mas grande ejemplo de vida, Mamá, Papá, Érika, Julio, Andrea, son lo más importante para mi.

A mis asesores de tesis: Dr. Rafael Colás, gracias por su confianza y consejos, Dra. Sandra Rodil Posada, gracias por tu ayuda incondicional y aceptarme en tu equipo de trabajo, Dra. Ma. Idalia Gómez, sus palabras de aliento y consejo me llenaron de confianza.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica así como a la Universidad Autónoma de Nuevo León instituciones a las que guardo profundo respeto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico y confianza.

A mi Alma Mater, la Universidad Autónoma de Baja California por su apoyo económico y personal, en especial a la Ing. Margarita Gil Samaniego, gracias por su confianza, su tiempo, consejos y su incuantificable ayuda.

A mis grandes guías del Laboratorio de Corrosión y Materiales del Instituto de Ingeniería, UABC, Benjamín, Mónica, Miguel y Navor, gracias por su confianza, consejos y ayuda, ustedes han sido mi fuente de inspiración para entrar al mundo de la ciencia y tecnología.

Al Instituto de Materiales de la UNAM por apoyarme en la realización de mi proyecto de Tesis, en especial a mi gran amigo Jairo, así como al equipo de películas delgadas, amigos gracias por todo.

A la Dra. Martha Guerrero, doc. Gracias por su confianza, le estaré siempre agradecido y en deuda por su apoyo.

A mis grandes amigos de maestría y de vida, raza son mi nueva gran familia.

A peque, esta aventura en la UNAM y en esta etapa fue muy especial, gracias peque.

A mis maestros de posgrado.

A mis hermanos del albergue, Ulises, Hanna, Ethel, Mara, Olga, David, Compayito, a mi gran amiga Jessi, gracias por que con ustedes nunca sentí la soledad.

Familia los quiero tanto que difícilmente lo podré escribir, Gracias.

Índice

RESUMEN.....	1
 CAPÍTULO I.	
Introducción.....	2
 CAPÍTULO II. Electroquímica y corrosión.	
2.1. Corrosión.....	5
2.2. Termodinámica de corrosión.....	6
2.3. Potencial electroquímico.....	8
2.4. Celda electroquímica.....	9
2.5. Serie de fuerza electromotriz.....	11
2.6. Cinética de corrosión.	
2.6.1. Introducción.....	14
2.6.2. Polarización.	
2.6.2.1. Concepto de polarización.....	16
2.6.2.2. Polarización por activación.....	17
2.6.2.3. Polarización por concentración.....	19
2.6.2.4. Diagrama de Evans.....	21
2.7. Ecuación general de transporte de masa.....	22
2.8. Doble capa eléctrica.....	24

CAPÍTULO III. Recubrimientos.

3.1. Introducción.....	27
3.2. Electrodeposición.....	28
3.3. Recubrimientos por conversión química.....	29
3.3.1. Fosfatizado.....	29
3.3.2. Anodizado.....	31
3.4. Recubrimientos por inmersión en caliente.....	32
3.5. Técnicas de PVD.....	34
3.5.1. Erosión con magnetrón.....	36

CAPÍTULO IV. Técnicas experimentales.

4.1. Introducción.....	39
4.2. Depósitos de películas.....	40
4.3. Polarización potenciodinámica.....	40
4.3.1. Propósito del ensayo.....	40
4.3.2. Descripción de la técnica.....	41
4.3.3. Datos experimentales.....	42
4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica.	
4.4.1. Propósito del ensayo.....	43
4.4.2. Descripción de la técnica.....	44
4.4.2.1. Fundamentos.....	44
4.4.3. Representación gráfica de los resultados de EIE.	
4.4.3.1. Introducción.....	46
4.4.3.2. Diagrama de Nyquist.....	46
4.4.3.3. Diagrama de Bode.....	48
4.4.3.4. Diagrama de fase.....	50
4.4.4. Circuitos equivalentes.....	52
4.4.5. Datos experimentales.....	55

4.5. Voltametría cíclica.	
4.5.1. Propósito de la técnica.....	56
4.5.2. Descripción de la técnica.....	56
4.5.3. Datos experimentales.....	57
4.6. Microscopia de fuerza atómica.	
4.6.1. Propósito de la técnica.....	58
4.6.2. Descripción de la técnica.....	59
4.6.3. Datos experimentales.....	61
4.7. Microscopia electrónica de barrido.	
4.7.1. Propósito de la técnica.....	62
4.7.2. Descripción de la técnica.....	62
4.7.3. Datos experimentales.....	65
4.8. Difracción de rayos X.	
4.8.1. Propósito de la técnica.....	65
4.8.2. Descripción de la técnica.....	65
4.8.3. Datos experimentales.....	67

CAPÍTULO V. Resultados y discusión.

5.1. Resumen.....	68
5.2. Estudios de cristalinidad y superficie.....	69
5.3. Microscopia de fuerza atómica.....	71
5.4. Ensayos de corrosión.	
5.4.1. Polarización potenciodinámica.....	73
5.4.2. Espectros de impedancia electroquímica.	
5.4.2.1. Estudio de los sustratos.....	76
5.4.2.2. Ensayos de corrosión de las películas de TaN..	78
5.4.2.3. Evaluación mediante circuitos equivalentes.....	84
5.4.3. Voltametría cíclica.....	88

5.5. Análisis de superficies corroídas.	
5.5.1. Microscopia óptica y análisis de imagen.....	90
5.5.2 Microscopia electrónica de barrido y fuerza atómica.	93
5.5.3. Estudio de productos de corrosión.....	99
5.5.4. Descripción de los mecanismos de corrosión.....	102

CAPÍTULO VI. Conclusiones y recomendaciones.

6.1. Conclusiones.....	104
6.2. Recomendaciones.....	106

LISTA DE FIGURAS.....	107
LISTA DE TABLAS.....	113
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....	121
ANEXO 1. PUBLICACIÓN INTERNACIONAL	

RESUMEN

Se estudió el comportamiento a la corrosión de películas delgadas de nitruro de tántalo depositadas sobre sustratos de aceros AISI M2, 304 y 1018 mediante erosión catódica utilizando gas argón y nitrógeno. La microestructura y morfología se obtuvieron a través de difracción de rayos X y microscopia de fuerza atómica, se utilizaron las técnicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica en una solución de cloruro de sodio a temperatura ambiente para la caracterización electroquímica. Los ensayos de polarización mostraron notables mejoras en el comportamiento a la corrosión de los sustratos recubiertos, en los espectros de impedancia se observó un tiempo de relajación para el sistema 1018TaN en tanto que en los sistemas 304TaN y M2TaN presentaron un proceso de difusión semiinfinita y dos puntos de relajación respectivamente, todos los sistemas mostraron mejoras en el comportamiento capacitivo y resistivo en comparación con los sustratos. Los resultados de impedancia fueron modelados utilizando circuitos equivalentes. La caracterización de los sustratos y recubrimientos corroídos se realizó mediante microscopia de fuerza atómica, microscopia óptica con análisis de imágenes y electrónica de barrido. El análisis de zonas y productos de corrosión se realizó mediante espectroscopia de fotoelectrones por rayos X así como espectroscopia de electrones dispersados. El principal mecanismo de corrosión es el de penetración del electrolito a través de poros que, eventualmente, generan corrosión localizada.

CAPÍTULO I.

Introducción.

La protección contra la corrosión y el deterioro de las aleaciones metálicas es un área por demás importante en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales. Los costos que la corrosión representa no se limitan al punto de vista económico, los problemas que la corrosión provoca pueden influir en el deterioro ambiental y en pérdidas humanas.

A medida que la tecnología avanza, la exigencia no es sólo por materiales con mejores propiedades mecánicas, sino también, resistentes a ambientes químicos altamente agresivos.

A través del tiempo se han desarrollado diversos mecanismos de protección de materiales contra la corrosión siendo los recubrimientos los más utilizados, éstos presentan una barrera física entre el metal a proteger y el medio. Existen distintos tipos de recubrimientos pero se pueden mencionar tres grupos importantes: recubrimientos orgánicos, metálicos y recubrimientos por plasma. Las pinturas, correspondientes al primer grupo, han demostrado eficacia para una amplia gama de aplicaciones; desde plataformas petroleras hasta electrodomésticos, la aplicación de capas de espesores relativamente gruesos (mayores a 100 μm) limita su uso, además de sus pobres propiedades tribológicas.

Los recubrimientos metálicos más utilizados como los base zinc brindan una protección galvánica del metal recubierto, es decir, actúan como un metal de sacrificio, estos recubrimientos se realizan por inmersión (galvanizado) o electrodeposición, es posible lograr recubrimientos tan delgados como 5 μm en el caso de inmersión e incluso menores con la segunda técnica. La electrodeposición es utilizada en industrias tan

avanzadas como la aeroespacial y la electrónica. Existen materiales como el tántalo (Ta) que debido a su elevado punto de fusión y propiedades de humectabilidad hacen poco viable el uso de la técnica de inmersión y no existe una solución acuosa de Ta disponible para deposición electroquímica.

Una serie de necesidades tecnológicas han sido detonantes de nuevas técnicas de protección contra el fenómeno de corrosión, destacando la miniaturización de los componentes electrónicos, la exigencia por mejores biomateriales, elevar la vida útil de herramientas y dispositivos de conducción de fluidos químicos agresivos así como la mínima tolerancia a la corrosión que equipos de las industrias aeroespacial y de telecomunicaciones presentan. Los recubrimientos obtenidos por técnicas de plasma presentan características que han sido utilizados exitosamente en las áreas mencionadas anteriormente. Mediante estas técnicas se han obtenido exitosamente recubrimientos con espesores nanométricos (<10 nm) con buenas propiedades tribológicas y electroquímicas, si bien es cierto que son técnicas costosas, éstas se utilizan en industrias de alto valor agregado y tecnológico. Estos recubrimientos presentan elevados esfuerzos residuales, inconveniente que ha sido en parte resuelto mediante el calentamiento del sustrato durante el depósito, o bien, la aplicación de multicapas, donde una de ellas es más dúctil reduciéndose en algunos casos el problema pero, a la fecha este fenómeno continua en estudio. La cantidad de recubrimientos obtenidos por esta técnica es muy extensa siendo los más utilizados los nitruros de metales de transición y los óxidos metálicos.

Los recubrimientos de nitruros metálicos tienen amplias aplicaciones a nivel industrial debido a sus propiedades triboquímicas. A la fecha existen pocos estudios relacionados con el comportamiento electroquímico de recubrimientos de nitruro de tántalo (TaN) y la influencia del sustrato en dicho comportamiento. Para este proyecto se eligieron como sustratos al acero AISI 304, ampliamente utilizado en la conducción de fluidos y la industria alimenticia, este posee una microestructura de ferrita y austenita y aleantes como níquel y cromo, acero AISI 1018, uno de los aceros de mayor uso en ingeniería con una microestructura de ferrita y perlita y al acero AISI M2, acero grado herramienta con aleantes como cromo, vanadio y una

microestructura martensítica con segregaciones de carburos. Estos son materiales con diferente microestructura y comportamiento electroquímico, este proyecto está enfocado a aportar nuevos conocimientos para entender la influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de este recubrimiento, caracterizarlo en un ambiente con cloruros y relacionar los resultados de los ensayos de corrosión con el análisis de superficies. Mediante estos análisis se busca identificar los mecanismos de corrosión que el TaN presenta en el ambiente estudiado y contribuir de esta manera en la adecuada y necesaria caracterización de este recubrimiento. Mediante estos análisis se busca identificar mecanismos de corrosión que el TaN presenta en el ambiente estudiado.

CAPÍTULO II.

Electroquímica y corrosión.

2.1. Corrosión.

La definición más aceptada para el término corrosión es la del deterioro de los metales debido a la interacción y reacción con su ambiente (1). Los productos formados en esta reacción son por lo regular los compuestos de los que se extrae el metal (2).

La gran mayoría de los metales existen en la naturaleza en estado químico combinado:

- óxidos.
- sulfuros.
- carbonatos.
- otros compuestos complejos.

Estos son compuestos químicamente estables que cumplen con el principio de minimización de la energía.

Los metales al ser extraídos de las menas se encuentran en estado de alta energía, no son termodinámicamente estables y tienden a volver a su estado de mínima energía al estar en contacto con ciertos ambientes. La corrosión de metales es un proceso inverso a su extracción (3).

En general los mecanismos de corrosión están vinculados a procesos de transporte atómico, iónico o molecular y se fija especial atención en el proceso más lento que esencialmente controla el proceso de corrosión. Mientras más lento sea el proceso mejores propiedades a la corrosión tendrá el metal (1). Es importante controlar los procesos de corrosión, los daños que esta provoca en los materiales metálicos representan un alto costo, no sólo económico sino también humano (1,4).

2.2. Termodinámica de corrosión.

La primera ley de la termodinámica se describe como:

$$dU = q - w \dots\dots\dots 1$$

donde dU representa un cambio en la energía interna durante un proceso determinado asociado con calor absorbido, q , y un trabajo realizado por el sistema, w . Si este proceso es realizado en condiciones de reversibilidad, el calor absorbido está descrito por Tds , donde T es la temperatura absoluta y dS el cambio en la entropía del proceso. Se puede dividir el término w en una componente referente al cambio de volumen del sistema a una presión dada (PdV) y un trabajo eléctrico (w').

Haciendo el arreglo correspondiente se tiene que:

$$dU = Tds - PdV - w' \dots\dots\dots 2$$

o bien,

$$dU - Tds + PdV = -w' \dots\dots\dots 3$$

La diferencial de la función del lado izquierdo de la ecuación 3, esta representada como $(U - TS + PV)$, la expresión $U + PV$ corresponde a la entalpía, H , esto es $H = U + PV$.

La expresión $U - TS + PV$ representa la energía libre de Gibbs, por tanto (1):

$$G = U + PV - TS = H - TS \dots\dots\dots 4$$

La energía de un sistema se puede medir en términos de esta energía. Los casos que se presentan son:

- Un cambio de energía (ΔG) negativo. El metal es activo y con posibilidad de que presente corrosión. Se puede dar el caso en que exista un $(\Delta G) \leq 0$ y no se presente corrosión en el metal, este fenómeno se conoce como pasivación y se abundará del tema más adelante.
- Un cambio de energía ($\Delta G) > 0$, el metal no presenta reacción con su entorno por tanto no se presenta corrosión (2).

Para el caso de la formación de un elemento puro, su energía libre es cero, no existe un cambio en el estado del elemento, ($O_2 \rightarrow O_2, \Delta G_f^0 = 0$).

El cambio en la G de una reacción a T y P constantes está dada por:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S \dots\dots 5$$

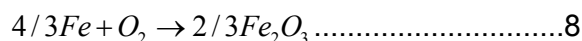
Si se conocen los valores de U , H y S de cada especie química entonces se puede conocer el valor de G de la reacción:

$$\Delta G_{reacción} = G_{producto} - G_{reactante} \dots\dots\dots 6$$

$$\Delta G_{reacción} = cG_C + dG_D - (aG_A + bG_B) \dots\dots\dots 7$$

donde los valores de G_A etc. son los valores de G por mol de cada especie que se indica con subíndices. Si este cálculo arroja como resultado que la energía libre es menor a cero, la reacción ocurre espontáneamente (1).

La formación de un compuesto tiene asociada una G entre el compuesto formado y los reactantes, por ejemplo en el caso de oxidación del hierro a una T dada:



$$\Delta G_f(T) = 2/3G_{Fe_2O_3} - 4/3G_{Fe} - G_{O_2} \dots\dots\dots 9$$

Una reacción que conlleve una disminución en la G no debe cesar una vez que haya iniciado, sino hasta que este parámetro alcance un valor mínimo en el sistema. El cambio en la G es una función de estado, es decir es independiente de la forma o trayectoria seguida por la transformación. Este concepto no es útil para predecir la velocidad de la reacción, solamente refleja la tendencia a producirse y su dirección (5).

2.3. Potencial electroquímico.

El cambio en la energía libre está asociado a un potencial químico de las especies que intervienen en la reacción:

$$\Delta G = \sum ni \mu_i(\text{final}) - \sum ni \mu_i(\text{inicial}) \dots\dots\dots 10$$

donde ni es el número de moles de la especie i y μ_i es el potencial químico de la especie i (energía libre molar parcial).

En un sistema que experimente trabajo eléctrico por el transporte de una carga a través de una diferencia de potencial, el trabajo realizado se obtiene del producto de la carga de la partícula transportada y el potencial eléctrico:

$$ziF\phi_i(J/mol) \dots\dots\dots 11$$

donde $ziF(C/mol)$ es el valor de la carga, ϕ_i el potencial eléctrico del medio y F la constante de Faraday.

Por tanto el potencial electroquímico se define como:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_i \dots\dots\dots 12$$

De tal manera que la energía libre electroquímica esta descrita como:

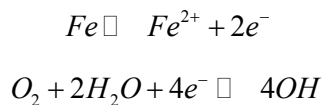
$$\Delta \tilde{G} = \sum n_i \bar{\mu}_i(\text{final}) - \sum n_i \bar{\mu}_i(\text{inicial}) \dots\dots\dots 13$$

En la sección relacionada a procesos de transporte tanto los conceptos de ϕ_i , $\bar{\mu}_i$ y de carga serán tratados con más detalle (2,6).

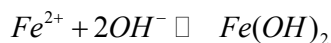
Un sistema que experimente trabajo eléctrico durante una reacción química es llamado pila galvánica y la reacción que se presenta se denomina reacción de celda (6).

2.4. Celda electroquímica.

La mayoría de los fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica (4). En una reacción electroquímica se realiza una transferencia de carga como parte de una reacción química. Una reacción típica de la primera es la disolución de un metal y la reducción del oxígeno:



En una reacción química no se presenta transferencia de carga (no se liberan electrones) como puede ser la precipitación de un hidróxido metálico (3).



La oxidación es una pérdida de electrones (el elemento presenta un aumento en su estado de valencia) y la reducción es una ganancia de

electrones (se presenta una disminución en su valencia) al existir ambas se dice que se presenta un proceso reversible (2, 8-9).

Se puede dividir la reacción electroquímica en dos medias reacciones, en una el metal se comporta como ánodo (anódica) y en la otra como cátodo (catódica) (1,10). Además de estos elementos en una celda electroquímica debe existir un electrolito (solución conductora) y una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo (11).

En la figura 1 se presenta un proceso de corrosión de un metal en un ácido. En la reacción de oxidación se generan electrones en las áreas anódicas. Estos electrones fluyen a través del metal a las zonas catódicas. El flujo de corriente es en dirección opuesta al flujo de electrones y se transporta por el electrolito por conducción iónica hasta las zonas catódicas para cerrar el circuito eléctrico (9).

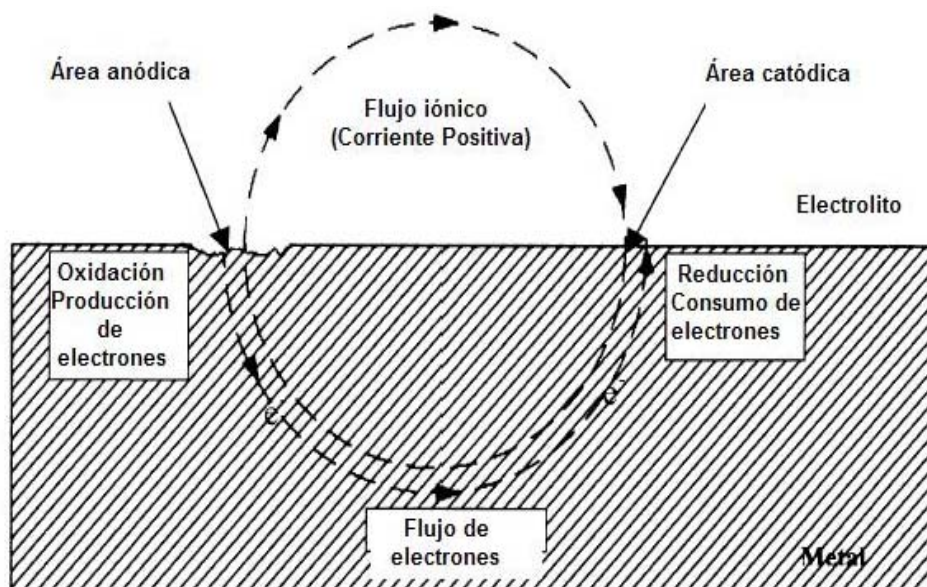


Fig. 1. Proceso de corrosión de un metal en un electrolito ácido (9).

La figura 2 presenta un ejemplo de una celda electroquímica donde se tienen dos metales distintos, uno funciona como ánodo y otro como cátodo, la figura 3 muestra un sistema compuesto de un material que presenta dos fases en su microestructura y que también es susceptible al fenómeno de la corrosión.

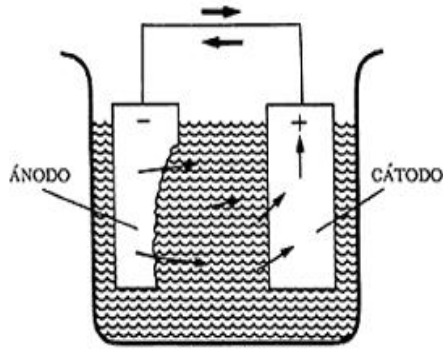


Fig. 2. Celda electroquímica (11).

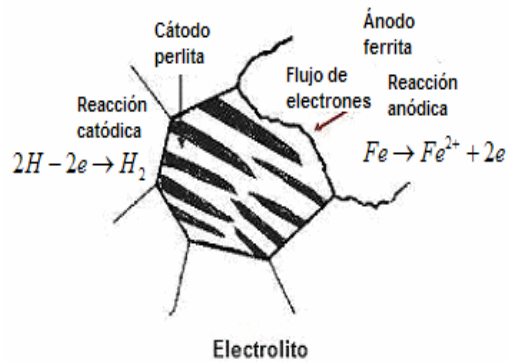


Fig. 3. Celda de corrosión en microestructura (12)

2.5. Serie de fuerza electromotriz.

La diferencia de potencial entre la reacción anódica y catódica en la superficie de un metal o entre dos metales diferentes es la fuerza que genera la reacción de corrosión. Cuando un metal con una elevada energía de reacción se sumerge en un electrolito y se conecta eléctricamente a otro metal con menor energía de reacción también sumergido en el electrolito, existirá un flujo de electrones del primer metal al segundo. (9).

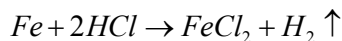
El origen de que unas regiones se comporten como anódicas y otras como catódicas se encuentra en la diferencia de potencial electroquímico. Conocer este parámetro ayuda a entender la mayor o menor tendencia termodinámica a la corrosión de metales y aleaciones.

Si el transporte de las especies en una reacción electroquímica se conduce de manera reversible, $\Delta\tilde{G}$ se puede expresar en función de la constante de Faraday (F) de la siguiente manera:

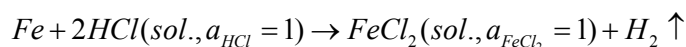
$$\Delta\tilde{G} = -nFE \dots\dots\dots 14$$

conocida como la ecuación de Nerst para el transporte de 1 mol de ion dado. donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción y E el potencial de media celda (estándar).

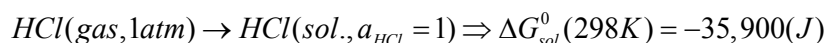
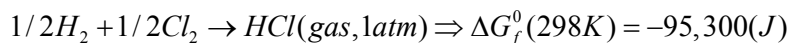
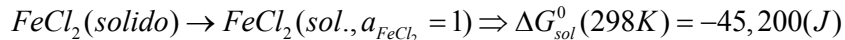
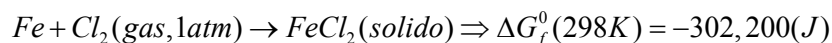
Un ejemplo del cálculo teórico de un potencial de media celda es el siguiente:



Se reordena la reacción para presentar las actividades en solución acuosa (electrolito) a una temperatura de 278 K, a_{HCl} y a_{FeCl_2} , por tanto se tiene que (1,13):



Los valores incluidos en las reacciones termodinámicas son los correspondientes a los procesos según tablas (1).



Usando la ecuación de Nerst se obtiene que:

$$\Delta G_{reacciones}^0(298K) = -85,000(J) \text{ por mol de } Fe.$$

$$E_{celda}^0 = -\Delta G_{reacciones}^0(298K) / nF = 85,000 / 2(96,485) = 440mV$$

Este potencial indica la energía para que un átomo metálico abandone la red cristalina y se convierta en ión pasando al electrolito. La Tabla 1 presenta los valores de potenciales en solución acuosa y se conoce como serie de fuerza electromotriz (12-13).


Anódico	Reacción del electrodo	E° (volt)
	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.85
	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0.99
	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.20
Catódico	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.50

Tabla 1. Serie de fuerza electromotriz, solución acuosa a 278 K (12).

2.6. Cinética de corrosión.

2.6.1. Introducción.

Como se vio en secciones anteriores se puede saber si el proceso de corrosión va a ocurrir conociendo el cambio en la energía libre de Gibbs. El proceso fundamental en electroquímica es la transferencia de electrones que se da entre la superficie del electrodo y las moléculas que se encuentran en la solución adyacente a esta superficie. Por tanto es de vital importancia conocer a que velocidad se da este proceso, es decir la rapidez de disolución.

Algunos procesos químicos alteran las reacciones electroquímicas, éstos no se controlan por el flujo de corriente. Algunas de estas reacciones que se generan en la superficie no se deben al proceso reversible de oxidación-reducción (farádicas) sino otras (fig. 4), como las causadas por procesos de carga (capacitivas) o de separación de cargas (14-16).

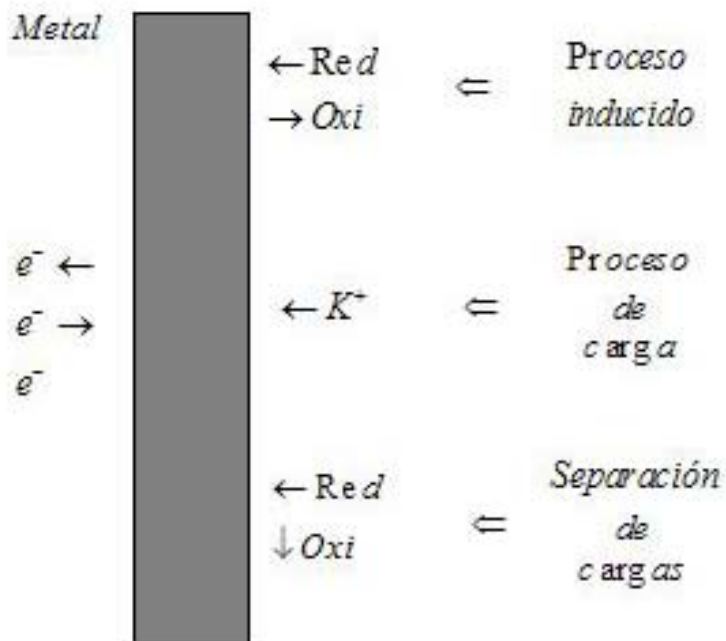


Fig. 4. Procesos en la superficie de un electrodo (14).

La corriente en una reacción electroquímica resulta de una disolución de sustancias químicas en solución cercanas a la superficie del electrodo, por lo tanto la probabilidad de que una molécula o ion reaccione en la superficie del electrodo se relaciona con la concentración.

El potencial electroquímico es característico de cada metal sumergido en un electrolito y representa un potencial de equilibrio, E_{celda}^0 . Este potencial depende de la concentración de las especies que componen la solución. La disolución continua del electrodo (metal), se produce cuando su potencial se encuentra en un valor fuera del E_{celda}^0 .

$$E = E_{celda}^0 + \eta \dots\dots\dots 15$$

donde η es el sobrepotencial E y el potencial de corrosión.

La razón de concentración está controlada por la magnitud de las barreras de energía de las partículas involucradas en la reacción, (ion, átomo). El valor de esa fracción se representa mediante la ecuación de Arrhenius suponiendo que una fracción de partículas tiene la suficiente energía para que se de la transformación. (2, 15-17):

$$p = A \exp(\Delta \tilde{G} / RT) \dots\dots\dots 16$$

En el caso de reacciones en el electrodo donde existe transportación iónica o de cargas, el valor de p se presenta como corriente eléctrica. Haciendo uso de la ecuación 14 se tiene que:

$$i = K \exp(-\Delta \tilde{G} / RT) = k \exp(nFE / RT) \dots\dots 17$$

2.6.2 Polarización.

2.6.2.1. Concepto de polarización.

Se ha mencionado como la aplicación de un voltaje externo o bien una producción espontánea de este, producto de reacciones electroquímicas, desplazan al electrodo del potencial de equilibrio (E_{celda}^0), hacia valores más positivos o negativos a razón de un sobrepotencial η . Se dice entonces que la superficie está polarizada. Un cambio positivo en el valor de E_{celda}^0 es una polarización anódica y una hacia voltajes negativos una polarización catódica (1,18).

La polarización total en un electrodo puede definirse con la siguiente ecuación:

$$E_{Aplicado} - E_{celda}^0 = \eta_{Total} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR \dots\dots\dots 18$$

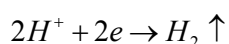
donde η_{act} es el sobrepotencial de activación, relacionado a la transferencia de carga, η_{conc} el sobrepotencial de concentración que depende del transporte de masa e iR la caída Ohmica por el flujo de corriente en el electrolito.

Existen dos tipos de procesos que pueden presentarse en los electrodos. Uno relacionado con cargas que se transfieren en la interfase metal/electrolito, proceso ligado a las leyes de Faraday y los procesos como adsorción y desorción que pueden ocurrir también en la interfase y generar cambios en el potencial y en la concentración del electrolito en las zonas cercanas a la superficie del electrodo.

2.6.2.2. Polarización por activación.

La polarización por activación se presenta mientras no existan cambios marcados en las concentraciones de la solución (9). En ésta, la reacción no ocurre con la velocidad que debiera; se requiere de tiempo o energía adicional para lograr la activación de las especies.

Para el caso de la evolución de hidrógeno en la zona catódica:



los iones de H^{+} se adsorben en la superficie y toman electrones del metal generando hidrógeno diatómico con su consecuente evolución.

Un caso típico de una reacción electroquímica controlada por activación es la presentada en la figura 5, referente a la evolución de H gaseoso producto de una placa de zinc sumergida en un electrolito ácido.

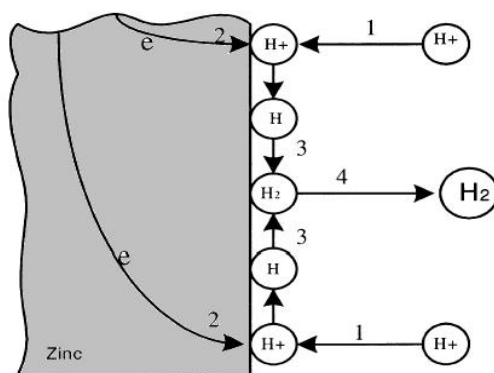


Fig. 5. Proceso de polarización por activación, zinc sumergido en ambiente ácido (9).

El hidrógeno es atraído o adsorbido a la superficie (paso 1), existe una transferencia de electrones del metal a la interfase metal/solución (2), el H se reduce, se combinan dos átomos de H (3) y se lleva a cabo la evolución de burbujas de H_2 (9, 19-20).

Para el caso de polarización por activación, la relación entre el sobrepotencial y la corriente se expresa mediante la ecuación de Tafel:

$$\eta_{act} = \beta \log(i_0 / i_{corr}) \dots\dots\dots 19$$

donde η_{act} es el sobrepotencial por activación (Volts) y i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión (A/cm^2).

En la figura 6 se presenta el perfil de energía libre para el caso de un electrodo que presenta polarización por activación.

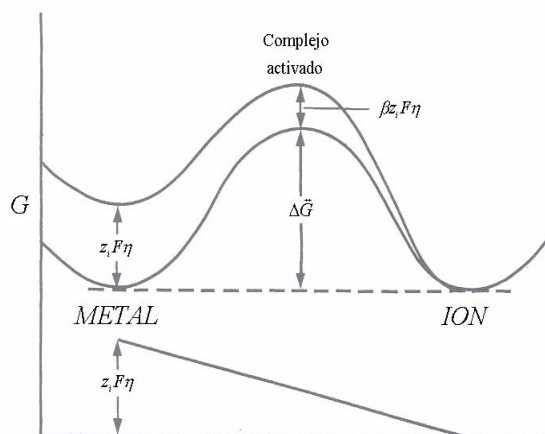


Fig. 6. Perfil de energía libre para un sistema de polarización por activación (17).

Existe una polarización anódica con un sobrepotencial η , el valor de $\Delta \tilde{G}$ crece a razón de $z_i F \eta$ debido al incremento en la energía libre electroquímica de los iones en la superficie del metal. La energía de activación del complejo activado (las especies que toman parte en la formación del complejo activado son átomos metálicos superficiales) en equilibrio con las moléculas en reacción, crece a un valor de $\beta z_i F \eta$ donde β es un factor de simetría en relación a la posición del máximo de la figura 6.

El valor de $\Delta \tilde{G}$ para la reacción anódica está determinado por: $[\Delta \tilde{G} - (1 - \beta) z_i F \eta]$ y para la reacción catódica: $[\Delta \tilde{G} + \beta z_i F \eta]$ (17).

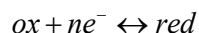
2.6.2.3. Polarización por concentración.

Consumir o producir especies en la solución es consecuencia de varias reacciones electroquímicas. Este proceso genera cambios en la concentración de especies en la vecindad del electrodo lo que origina una variación en el potencial (6,20-21). Al no existir suficientes especies reactantes en un electrodo activo (cede electrones) para la reacción en el cátodo, disminuye el potencial de corrosión debido a que no hay transferencia de electrones.

Por ejemplo para el caso de una reacción anódica al aumentar el potencial se propicia un equilibrio:



ya que se desplazo en el sentido de oxidación, al tratar el sistema de equilibrar la imposición del potencial aumenta la forma oxidada, disminuye la reducida y el valor de energía de activación disminuye para la primera (incremento de E propicia incremento de i_{corr}). En una variación catódica si el potencial disminuye:



aquí sucede una situación contraria a la anódica y el valor de la energía de activación se reduce (reducción de i propicia aumento en E).

En la polarización por concentración rige el proceso de difusión en el electrolito. La figura 7 ilustra un ejemplo de este tipo de polarización donde existe una pequeña cantidad de iones en solución, en la superficie la cantidad de iones de H^{+} se ve disminuida al ser consumidos por la reacción catódica y la velocidad de reducción está gobernada por difusión de iones H^{+} de la solución a la superficie del metal (9,20).

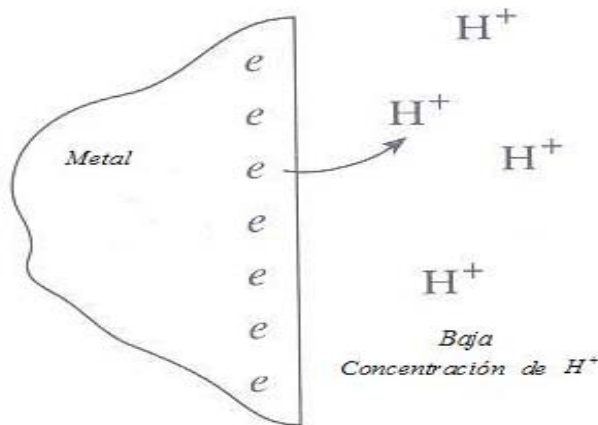


Fig. 7. Esquema de un proceso de polarización por concentración (20).

Cuando exista un sobrepotencial por activación pequeño la concentración en la superficie tiende a valores cercanos a cero y regirá el mecanismo de transporte por difusión (9,13,18,21). El valor límite de la corriente generada por este proceso se interpreta mediante la ecuación:

$$i_L = (D_o n F C / x) \dots\dots\dots 20$$

donde i_L es la corriente de difusión límite (A/cm^2), D_o el coeficiente de difusión de especies, n el número de electrones transferidos, C la concentración de iones en la solución y x el espesor de la capa de difusión (oscila entre 0.1 y 0.4 mm).

La relación entre el sobrepotencial de concentración y la corriente límite se expresa mediante la ecuación 21:

$$\eta_c = (2.303 RT / F) \log(1 - (i_0 / i_L)) \dots\dots\dots 21$$

donde η_c es el sobrepotencial de concentración.

2.6.2.4. Diagrama de Evans.

Se ha mencionado como la aplicación o generación de un sobrepotencial en una celda electroquímica altera el equilibrio del electrodo y se llevan a cabo ya sean reacciones de oxidación de este o reducción del electrolito. Es importante evaluar las velocidades a las que estas reacciones se llevan a cabo.

Mediante el diagrama de Evans propuesto por Ulick Evans en 1929, es posible observar el comportamiento de las reacciones anódicas y catódicas en relación con el valor del sobrepotencial y la densidad de corriente (22). Un diagrama de Evans para una reacción de un electrodo de zinc inmerso en ácido clorhídrico está representado en la figura 8.

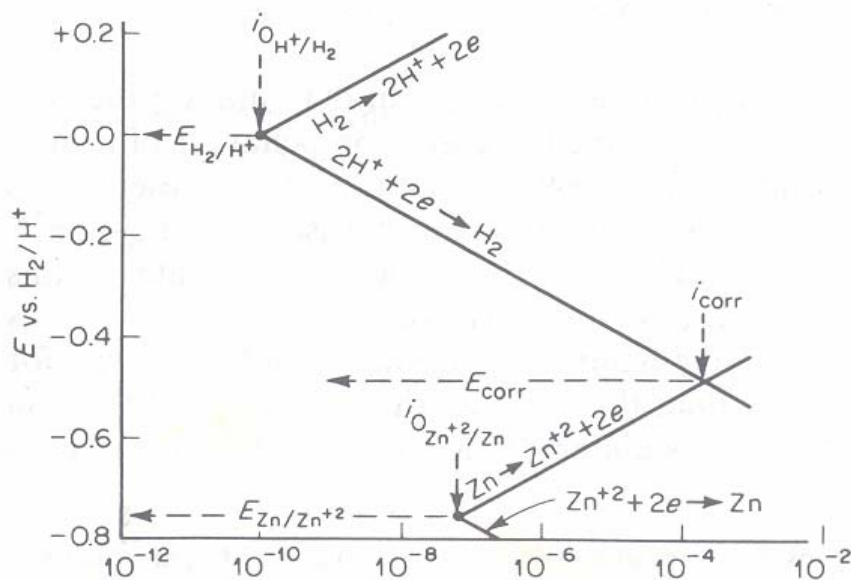


Fig. 8. Diagrama de Evans, Zn inmerso en HCl (22).

Considerando que el electrodo de zinc (Zn) está en equilibrio con sus iones, existe un potencial $E_{Zn/Zn^{+2}}$ con su consecuente valor de densidad de corriente. Además se presenta el potencial de la reacción E_{H_2/H^+} considerando la reacción en la superficie del electrodo.

El punto donde tanto las reacciones de oxidación de Zn como de reducción de H se unen es en el potencial mixto o E_{corr} , la disolución de Zn y la evolución de H en este punto son iguales. La densidad de corriente en ese punto es la velocidad de corrosión i_{corr} . Este diagrama es fundamental como base en las técnicas de polarización (22).

2.7. Ecuación general de transporte de masa.

En una solución durante un proceso electroquímico la transferencia de masa se da ya sea por migración (motivada por un gradiente en le potencial eléctrico) o bien por difusión (existiendo un gradiente de actividad o de concentración). En el primer caso existe una fuerza que se identifica como la causa del proceso de transporte, no así en la segunda forma.

Para resolver la ecuación general de transporte de masa se tiene el ejemplo de gradiente de potencial electroquímico presente en la figura 9.

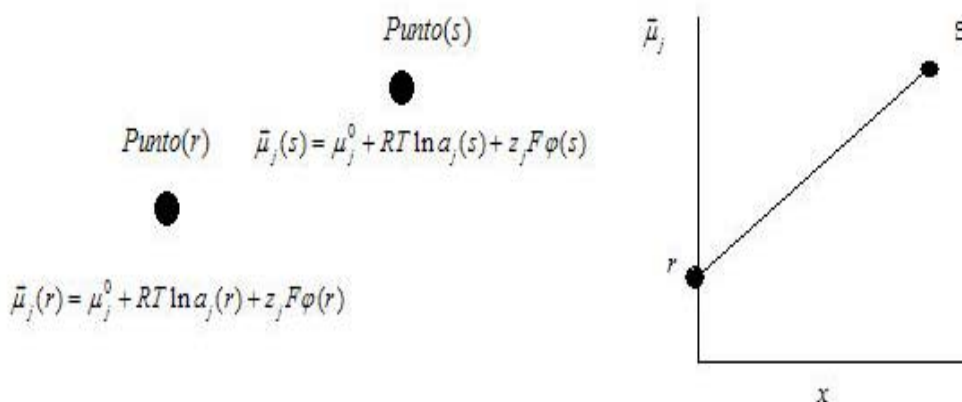


Fig.9. Ejemplo de un sistema con gradiente en el potencial electroquímico (18).

Un elemento infinitesimal de electrolito conecta a dos puntos r y s donde se contienen especies j , considérese que $\bar{\mu}(r) \neq \bar{\mu}(s)$, existiendo un gradiente en el potencial electroquímico motivado por cualquiera de los dos mecanismos mencionados anteriormente.

El flujo de especies j se genera para equilibrar cualquier diferencia en el valor de $\tilde{\mu}_j$, el flujo de $J_j(\text{molseg}^{-1}\text{cm}^{-2})$ es proporcional al gradiente de $\tilde{\mu}_j$:

$$J_j \propto \text{grad } \tilde{\mu}_j \dots\dots\dots 21$$

el valor del gradiente se representa por ∇ , para el caso unidimensional $\nabla = i(\partial / \partial x)$ y para tres dimensiones $\nabla = i(\partial / \partial x) + j(\partial / \partial y) + k(\partial / \partial z)$.

En la ecuación 21 la constante de proporcionalidad se expresa como $-C_j D_j / RT$ por tanto se tiene que:

$$J_j = -(C_j D_j / RT) \nabla \tilde{\mu}_j \dots\dots\dots 22$$

evaluando el caso unidimensional:

$$J_j = -(C_j D_j / RT) (\partial \tilde{\mu}_j / \partial x) \dots\dots\dots 23$$

donde el signo negativo está motivado por el hecho de que el flujo se opone a la dirección del incremento de $\tilde{\mu}_j$.

En algunos casos el electrolito lleva una cierta velocidad de flujo o agitación por tanto las especies en los puntos r y s presentan una velocidad v :

$$J_j = -(C_j D_j / RT) (\partial \tilde{\mu}_j / \partial x) + C_j v \dots\dots\dots 24$$

considerando el valor de la actividad de las especies con la concentración se obtendrá la ecuación de Nernst-Plank:

$$J_j(x) = -(C_j D_j / RT) \left[\partial / \partial x (RT \ln C_j) + \partial / \partial x (z_j F \varphi) \right] + C_j v(x) \dots\dots\dots 25$$

o bien:

$$J_j(x) = -D_j(\partial C_j(x)/\partial x) - (z_j F / RT) C_j D_j (\partial \phi(x)/\partial x) + C_j v(x) \dots\dots\dots 26$$

Si se supone una solución estancada sin agitación ni gradiente de densidad el termino de velocidad se elimina (18,23).

Si la especie j esta cargada, el flujo J_j es equivalente a una densidad de corriente. Analizando el problema considerando que el flujo J_j pasa a través de un área A de sección transversal, entonces $J_j = (\text{mols}^{-1}\text{cm}^{-2})$ es igual a $-i_j / z_j F A [C / s]$ por $(\text{Cmol}^{-1}\text{cm}^2)$ entonces se tiene que:

$$J_j = (-i_j / z_j F A) = i_{d,j} / z_j F A + i_{m,j} / z_j F A \dots\dots\dots 27$$

donde $i_{d,j}$ y $i_{m,j}$ son las corrientes de difusión y migración de las especies j , separando los términos de la ecuación 27:

$$i_{d,j} / z_j F A = D_j (\partial C_j / \partial x), \text{ corriente de difusión de especies } j.$$

$$i_{m,j} / z_j F A = (z_j F D_j / RT) C_j (\partial \phi / \partial x), \text{ corriente de migración de especies } j.$$

2.8.- Doble capa eléctrica.

Se ha mencionado la importancia que tienen las reacciones que se llevan a cabo en la interfase entre el electrodo y el electrolito, dado que sus características ayuda a estudiar la cinética de corrosión (24).

Hacia 1850 Helmholtz propuso un modelo que daría origen al concepto de doble capa eléctrica. En este modelo se considera que no existe transferencia de carga en el electrodo. Se suponen interacciones electrostáticas en la interfase, la carga del electrodo se compensa por

redistribución de iones. El modelo no supone la posibilidad de transporte por difusión, adsorción en la superficie o interacción con dipolos (14, 25-26).

Trabajos posteriores toman en cuenta estos factores y definen las características de la capa como sigue:

1. Existe una capa compacta llamada capa de Helmholtz, en ésta se presenta una distribución lineal de la carga y del potencial en la superficie del electrodo.
2. Una capa de difusión (Gouy – Chapman) donde se presenta un cambio exponencial en la distribución carga y potencial y está relacionada con la concentración de las especies i en el electrolito.

En la figura 10 se ilustra las componentes de la doble capa.

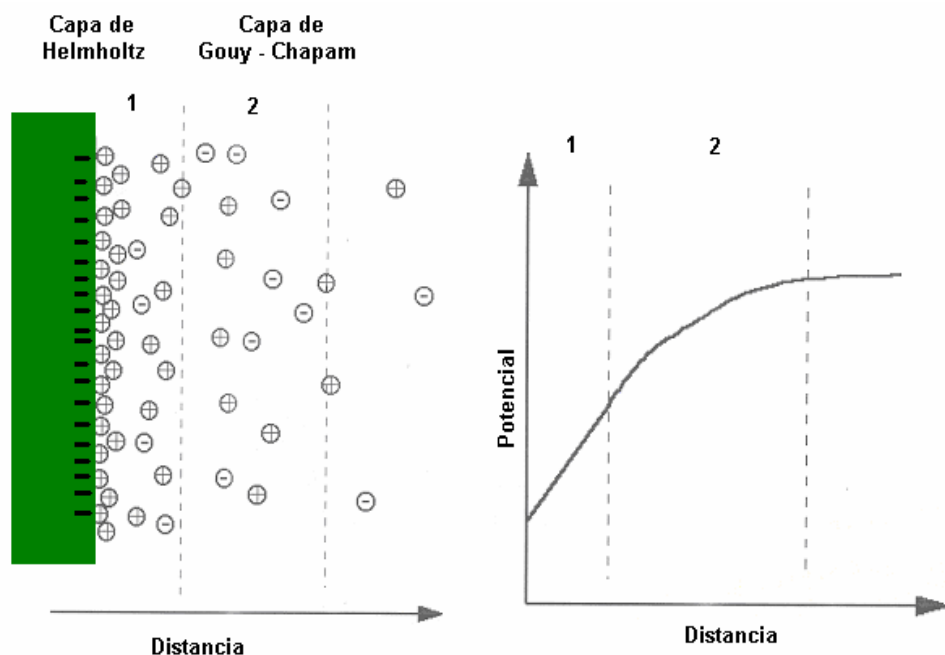


Fig. 10 Representación esquemática de la doble capa eléctrica (26).

La concentración de las especies i del electrolito varía con una distancia x desde la superficie del electrodo $x=0$ hasta $x=\infty$, debido a esta condición se presenta el fenómeno de adsorción. Debido a este fenómeno y otros que se llevan a cabo en la interfase o doble capa eléctrica, se entiende la condición de variación de potencial del electrodo.

Por ejemplo, si se polariza un electrodo hasta dejarlo con un exceso de cargas negativas, la superficie atraerá iones con carga positiva del electrolito, presentándose un cambio en la concentración iónica afectándose las propiedades de la doble capa.

El comportamiento que presenta la doble capa eléctrica es similar al de un capacitor como se muestra en la figura 11, donde existen dos platos paralelos separados una distancia X en ese espacio se encuentra una interfase con propiedades dieléctricas. Este concepto es de gran importancia para el análisis de espectros de impedancia (24).

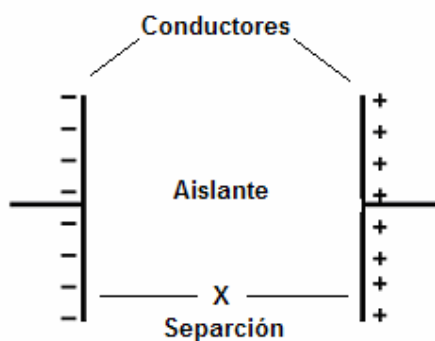


Fig. 11 Capacitor que asemeja el comportamiento de la doble capa eléctrica.

CAPITULO III.

Recubrimientos.

3.1. Introducción.

Cuando en un sistema electroquímico se evita el contacto directo entre el metal y el electrolito es posible detener o retardar el fenómeno de la corrosión por lo que la imposición de una barrera física entre metal y electrolito es la función principal de los recubrimientos protectores (1). El uso de recubrimientos permite obtener otra serie de ventajas como acabados estéticos durabilidad, biocompatibilidad y resistencia al desgaste (26).

Los recubrimientos pueden brindar protección catódica como en el caso las aleaciones de zinc, inhibir las reacciones en los electrodos o bien proporcionar una alta resistividad eléctrica como en el caso de las pinturas orgánicas (27).

Este capítulo se enfoca a proporcionar información sobre recubrimientos metálicos por conversión química y por técnicas de erosión catódica.

3.2. Electrodeposición.

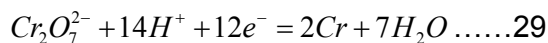
En este proceso un metal es electrodepositado en el metal a proteger. El metal que será recubierto se convierte en el cátodo de una celda electroquímica al aplicar corriente directa a la celda, de esta manera el cátodo es lo suficientemente negativo para reducir los iones metálicos en la superficie. El electrolito contiene iones del metal provenientes del ánodo que se disuelve durante el proceso. La técnica de electrodeposito es posible para aquellos metales que pueden ser reducidos electrolíticamente a partir de su estado iónico al metálico a estar inmersos en un electrolito (27-29).

La aplicación de recubrimientos por esta técnica es principalmente con fines decorativos, protección, resistencia a la corrosión, al desgaste, propiedades eléctricas, ópticas y reducción de fricción. El hecho de obtener no solo protección sino mejoras en la apariencia distingue a estos recubrimientos de otros como los de inmersión (28).

Es posible depositar metales a partir de una solución acuosa si se aplica el suficiente potencial catódico y se suprime la evolución de hidrógeno, las especies pueden ser catódicas:



u oxiniónicas:



La opción más sencilla y de menor costo es el depósito de cationes, aunque con aniones se obtienen algunas propiedades particulares como dureza del recubrimiento. El potencial catódico necesario para el proceso resulta de la suma de los potenciales de equilibrio en las reacciones anódicas y catódicas, la caída del potencial por la resistencia del electrolito y las polarizaciones de los electrodos (26).

Los recubrimientos formados por esta técnica pueden ser anódicos o catódicos con respecto al sustrato, existe una gran variedad de recubrimientos: cadmio, zinc, cromo, cobre, oro, níquel, plata, estaño.

Su aplicación se puede llevar a cabo ya sea sobre láminas o bien en aplicaciones de microelectrónica, proveen protección galvánica y es posible controlar el espesor de una manera sencilla. Existen limitaciones en el color del recubrimiento además debe existir una cierta compatibilidad entre el sustrato y el recubrimiento y existe una gran cantidad de desechos industriales en este proceso (28).

3.3. Recubrimientos por conversión química.

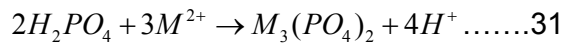
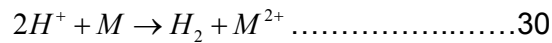
Los recubrimientos por conversión son aquellos donde el metal provee los iones que forman parte del recubrimiento protector. Debido a que el metal ya ha reaccionado, la superficie es altamente resistente a la corrosión. Tres procesos son de especial importancia, fosfatizados de aceros y zinc, anodizado de aluminio y cromatizado de aluminio y zinc, aunque este último está casi en desuso.

El fosfatizado es esencial en el proceso de pintado de automóviles, bicicletas, equipo electrodoméstico, etc. Este contribuye a mejorar la adherencia de las pinturas orgánicas. Los recubrimientos anódicos mejoran altamente la resistencia a la corrosión y la estética en algunos elementos de aluminio (26-29).

3.3.1. Fosfatizado.

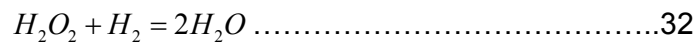
El fosfatizado es un proceso comercial para la producción de recubrimientos estables e insolubles, fosfato de hierro (II), zinc (II) manganeso (II), níquel (II), etc. Las soluciones de fosfatizado típicas contienen iones Zn^{2+} , ácido fosfórico (H_3PO_4), compuestos de titanio en forma coloidal, aceleradores como nitratos y agentes de control de viscosidad (30). El ácido fosfórico promueve la formación de una serie de tres sales de hierro, $Fe(H_2PO_4)_2$, $FeHPO_4$ y $Fe_3(PO_4)_2$ cuya solubilidad se incrementa respectivamente.

El principio básico en el proceso de fosfatizado es la precipitación de un metal divalente y iones fosfato en la superficie del metal. Al ser el metal expuesto a la solución la superficie es atacada por el ácido. El ácido es neutralizado y aumenta el valor de pH, posteriormente se ve incrementada la concentración de iones metálicos. Las reacciones químicas involucradas son las siguientes:



M^{2+} representa al metal, el consumo de ácido H^+ origina la precipitación de iones metálicos, la producción de estos iones origina la precipitación de $M_3(PO_4)_2$.

El proceso de fosfatizado simple es muy lento, se requieren tratamientos de 30 a 60 minutos e incluso mayores para soluciones de Fe y Mn. Las reacciones catódicas son las que consumen el ácido fosfórico, el deposito de fosfatos se llevará a cabo en sitios catódicos donde uno de los productos de la reacción es hidrógeno gaseoso que produce en la superficie una película que inhibe la formación de recubrimiento. La reacción es polarizada por el hidrógeno y se puede llevar a cabo despolarización con la adición de agentes oxidantes como el peroxido de hidrógeno:



a través de este tratamiento el proceso es acelerado, los recubrimientos obtenidos son más suaves, delgados y se obtienen mejores acabados de pintura (26-31). Se han realizado estudio para implantes médicos recubiertos con fosfatos de calcio, estos ofrecen buenas propiedades de biocompatibilidad. Entre las desventajas que los fosfatizados presentan está la cantidad de efluentes contaminantes compuestos de soluciones orgánicas e inorgánicas, el uso de ácidos y los desechos sólidos (30).

3.3.2. Anodizado.

El proceso de anodizado es un método electroquímico de conversión de aluminio en óxido de aluminio Al_2O_3 sobre el objeto a ser recubierto. La pieza se convierte en ánodo y se sumerge en una celda electroquímica. Entre los ácidos mas comúnmente utilizados destacan el sulfúrico H_2SO_4 , crómico CrO_3 , y bórico H_3BO_3 . Los recubrimientos obtenidos con el uso del primero son convenientes para la protección de superficies electropulidas donde es importante retener propiedades de reflectividad. Se pueden obtener anodizados convencionales con H_2SO_4 a temperatura ambiente y anodinados duros a bajas temperaturas. A continuación se enlistan las condiciones de un proceso de anodizado a temperatura ambiente:

- Concentración del electrolito: 15 % de H_2SO_4 .
- Temperatura: 21 ± 1 °C.
- Tiempo de baño: 30 a 60 minutos.
- Voltaje: 15 a 22 V.
- Densidad de corriente: 1 a 2 A/dm².

Este tipo de recubrimiento confiere buenas propiedades a la corrosión, tribológicas y condiciones de lubricación y no pueden aplicarse en aleaciones de aluminio con alto silicio.

El anodizado duro es un proceso mediante el cual pueden obtenerse durezas de hasta 60 ó 70 HRC con espesores normalmente de 50 μ m y los colores van desde gris hasta bronce y negro. Las condiciones de depósito típicas para este proceso se muestran a continuación:

- Concentración del electrolito: 22 al 24 % de H_2SO_4 .
- Temperatura: 0 ± 1 °C.
- Tiempo de baño: 20 a 120 minutos.

- Voltaje: Incrementos constantes para llevar corriente de 2.5 a 4 A/dm².

Es un recubrimiento ampliamente utilizado a nivel industrial; se emplea en válvulas de pistones, herramientas y equipo aeroespacial y marítimo, además se comporta como un buen resistor eléctrico. Es posible impregnar con teflón para fines tribológicos, aunque se trata del recubrimiento de anodinado mas costoso.

Los baños en ácido bórico o boratos producen recubrimientos de Al₂O₃ muy delgados e impermeables con alta constante dieléctrica y resistencia a la oxidación, estos recubrimientos son útiles para la manufactura de condensadores electrolíticos y rectificadores (27-31).

3.4 Recubrimientos por inmersión en caliente.

El recubrimiento por inmersión en caliente es el proceso mediante el cual se aplica un recubrimiento metálico protector. En el proceso de galvanizado por inmersión en caliente el recubrimiento obtenido es una serie de intermetálicos de Fe-Zn. La etapa de limpieza es muy importante para la obtención de un buen acabado superficial. El acero puede ser calentado en un horno con atmósfera oxidante para la remoción de aceites y contaminantes orgánicos, enseguida se pasa por un horno con atmósfera reductora, otro proceso es mediante la limpieza química; un desengrase alcalino y un decapado ácido (31).

La figura 12 presenta la microestructura típica obtenida en un proceso de galvanizado continuo, este tipo de recubrimiento brinda protección al acero mediante una protección galvánica.

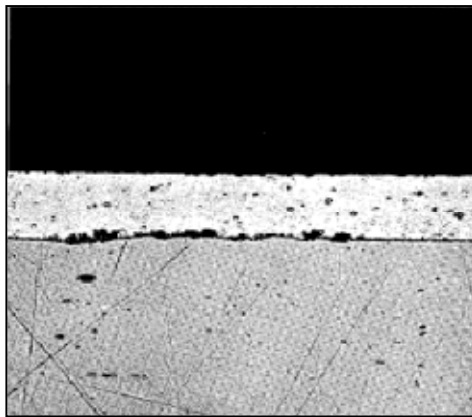


Figura 12. Corte transversal de un acero galvanizado (31).

El aluminizado del acero consiste en sumergirlo en aluminio líquido, es ampliamente utilizado en la industria automotriz, se generan recubrimientos de aluminio puro y aleaciones que contienen del 5 a 11 % de silicio. Para el caso del primero se obtienen recubrimientos con una capa intermetálica de Fe-Al tal como Fe_2Al_3 , en el caso de los segundos se genera un recubrimiento más dúctil y la temperatura del baño es menos.

Los galvanizados no presentan buenas propiedades de adherencia de pintura orgánicas, es necesario someterlos a una serie de pretratamientos químicos para mejorar la adhesión, además la soldabilidad se ve mermada. El proceso de termogalvanizado es una extensión del galvanizado por inmersión, en éste la lámina se somete a un tratamiento térmico posterior al galvanizado a temperaturas entre 400 y 500 °C llevándose a cabo la formación de una serie de intermetálicos Fe-Zn, la capa superior delta (δ) tiene en promedio de 7 a 12 % de Fe y una rugosidad mayor a la obtenida en láminas galvanizadas. El contenido de Fe en la superficie y la rugosidad brindan a la lámina termogalvanizada mejora la adherencia de pintura y propiedades de soldabilidad (31,32).

3.5. Técnicas de PVD.

Los recubrimientos de depósito físico de fase vapor (PVD) modifican la superficie y propiedades del material. La erosión catódica (sputtering) es el principal proceso de PVD, mediante la transferencia de momento una partícula choca con la superficie y arranca átomos del blanco, este proceso de erosión depende de la energía de enlace de los átomos de la superficie, y la masa de las partículas incidentes. En la figura 13 se presenta un esquema de los sucesos que preceden al impacto del ion incidente durante el proceso de erosión (33-34).

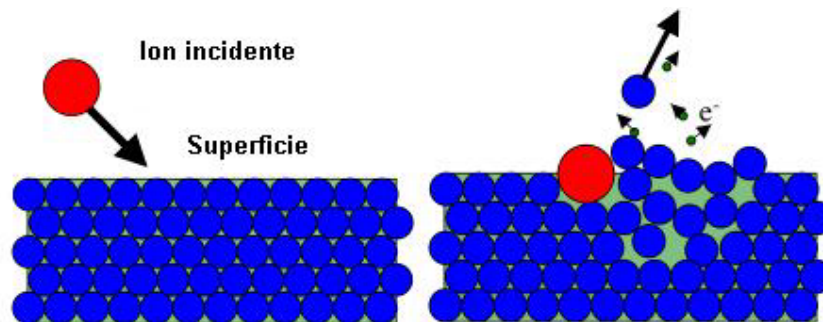


Figura 13. Representación de un ion incidiendo en el blanco en un proceso de erosión.

Las partículas disparadas desde el blanco se mueven a través del vacío y se condensan en la superficie formando películas delgadas. En la figura 14 se muestra un esquema representativo del proceso de erosión. En procesos no reactivos, se hace uso de un gas inerte, donde uno de los más utilizados es el argón. El argón es conveniente debido a su gran masa y su facilidad de ionización en comparación con otros gases nobles. El proceso de erosión da inicio con una descarga eléctrica que se establece entre el blanco y el resto de la cámara de vacío, siendo el blanco el polo negativo.

La ionización ocurre cuando un átomo pierde electrones, cuando la mayoría de los átomos de un gas a alta temperatura son ionizados el gas se convierte en dos nuevos fluidos, uno formado por electrones libre y otro más denso por los iones de los átomos. Ambos fluidos coexisten e interactúan formando un plasma.

Las propiedades del plasma son de vital importancia para el proceso de depósito de películas por métodos asistidos por plasma. La densidad del plasma, definida como el número de electrones o de iones (en un plasma de este tipo, ambos números son iguales) por unidad de volumen, es uno de los parámetros que debe maximizarse para obtener una erosión eficiente del blanco.

Se pueden resumir las características del proceso de erosión y sus parámetros más importantes de la siguiente manera (35-38):

- Las especies arrancadas son generalmente neutras.
- La velocidad o eficiencia del proceso se mide mediante una tasa de erosión, que depende de ciertos factores como la energía de los iones incidentes, su masa, el número atómico del material del blanco, la temperatura del blanco, ángulo de incidencia de los iones y el uso de aleaciones o compuesto como blanco.

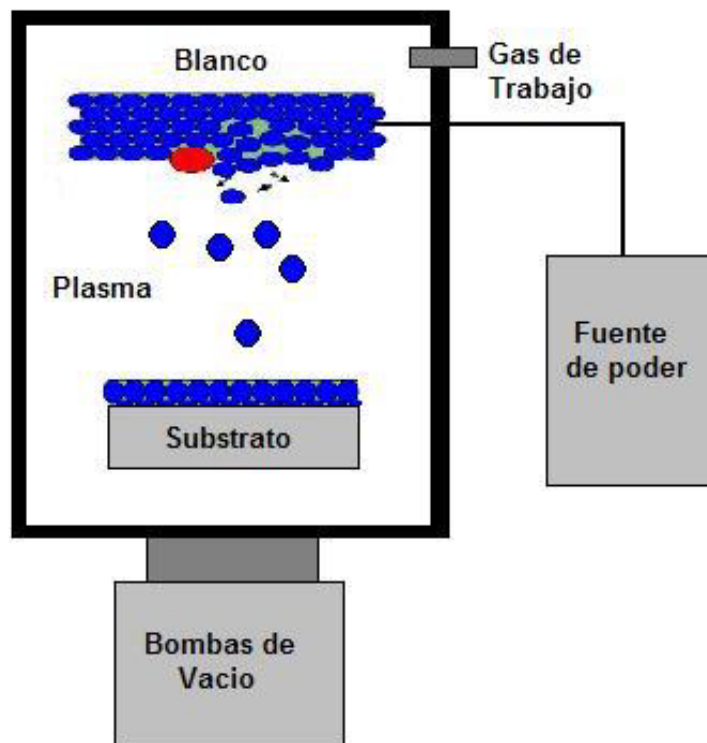


Figura 14. Esquema del equipo de erosión.

3.5.1. Erosión con magnetron.

Debido a que los electrones en el plasma tienen mayor movilidad que los iones, es posible confinarlos por medio del uso de campos magnéticos. En un sistema de erosión con magnetron se utilizan un conjunto de imanes colocados detrás del blanco cuya finalidad es confinar a los electrones alrededor del blanco, lo que a su vez induce a una mayor densidad del plasma en dicha región y en consecuencia a una erosión más eficiente. El fenómeno físico que explica la confinación de los electrones es el efecto de la fuerza de Lorentz actuando sobre una carga eléctrica en movimiento y que se describe a continuación.

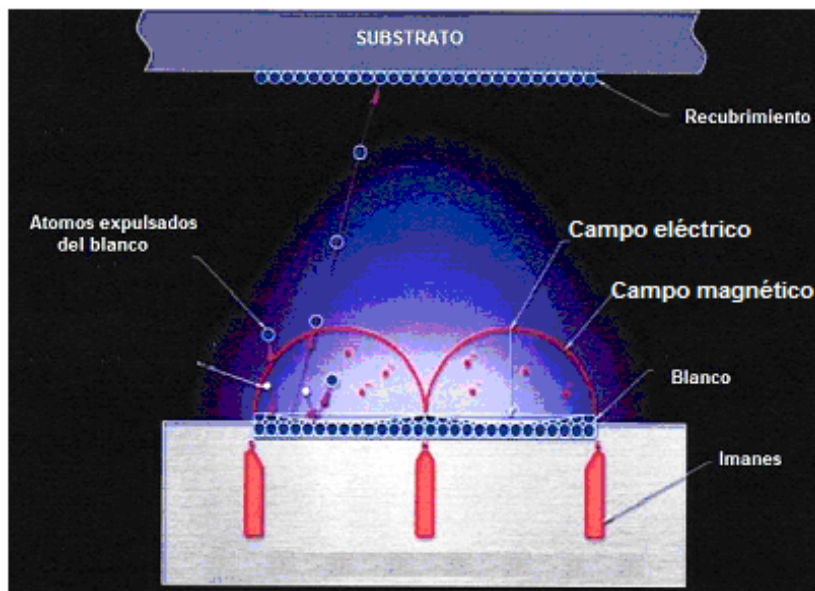


Figura 15. Representación del funcionamiento del magnetron .

Se considera el movimiento de una partícula de carga q , masa m y velocidad inicial V_0 , que es perpendicular al campo magnético B . La partícula cargada experimenta una fuerza magnética F perpendicular a las velocidades y la dirección B , donde:

$$F = q(V \times B) \dots\dots\dots 33$$

el electrón se mueve en trayectoria circular con radio r debido a la fuerza perpendicular F , si el electrón no choca, regresara a la superficie con una velocidad V . El radio r está dado por:

$$r = (mV) / qB \dots\dots\dots 34$$

Examinando la situación del electrón, el cual es emitido de la superficie del blanco se considera el campo magnético B , paralelo a la superficie y el campo eléctrico E perpendicular a la superficie. La magnitud del campo eléctrico está dado por:

$$E = E_o(I - y / L) \dots\dots\dots 35$$

donde E_o es la magnitud del campo eléctrico, L la longitud de espacio oscuro y y es la distancia vertical sobre el blanco. Un electrón será acelerado fuera del blanco en dirección perpendicular al blanco que experimenta una fuerza F debido al campo magnético B . El resultado es que el electrón es atrapado cerca del blanco debido a la combinación de los campos eléctricos y magnéticos. La Tabla 2 presenta aplicaciones típicas de recubrimientos por plasma.

AREAS DE APLICACION	USO ESPECIFICO	MATERIALES USADOS
Recubrimientos protectores	antidesgaste anticorrosión lubricación barrera difusiva	TiN, TiC, TiCN, TiAlN TiN, BN, CrN, TiB TiN, TiC, MoS TiN, TaN, Ta
Medicina	insertos quirúrgicos biocompatibilidad lentes de contacto	Hidroxiapatita, TaN TiO ₂ , Polímeros
Recubrimientos decorativos	utensilios de cocina relojería anteojos joyería	TiN, TiCN, TiO ₂ . TiN, ZrN TiN, ZrN TiN, DLC, aC
Recubrimientos opticos	antirayadura transparente filtros opticos reflectividad	SiO ₂ , DLC (diamante como carbono), aC (carbono amorfo) MgF, Al ₂ O ₃ Al, Ag, Au, Cu
Microelectrónica	resistencias, capacitares. circuitos integrados	Ta, TaN, In ₂ O ₃

Tabla 2. Aplicaciones del procesamiento por plasma (38).

Capítulo IV.

Técnicas experimentales.

4.1. Introducción.

El estudio de la corrosión en recubrimientos no sólo se basa en el análisis electroquímico para la identificación de los mecanismos de corrosión, es importante el uso de técnicas de caracterización de superficies, como es el caso de microscopia electrónica de barrido (MEB), para la identificación de mecanismos de falla en el recubrimiento, (picaduras, poros, delaminación), de la microscopia de fuerza atómica (MFA), para el estudio de la morfología de la superficie del recubrimiento e identificación de productos de corrosión, de la microscopia óptica (MO) para un estudio general de la superficie y de la difracción de rayos X (DRX) con el objetivo de identificar la cristalinidad. Las técnicas de estudio de corrosión utilizadas en este trabajo fueron polarización potenciodinámica (PPD), con la que se obtuvieron datos relativos a la velocidad y potenciales de corrosión así como la identificación de zonas de pasivación; espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), una técnica ampliamente utilizada por presentar la ventaja de funcionar en estado estacionario y facilitar el estudio de fenómenos de transporte y, finalmente, voltametría cíclica (VC) que permite realizar un estudio de los procesos electroquímicos que presenta el sistema en estudio.

4.2. Depósitos de películas.

Se utilizaron tres aceros, AISI 304, 1018 y M2 para los depósitos, se obtuvieron probetas de 1 cm² del acero 304 y de 1 cm de diámetro para los aceros 1018 y M2 con espesores promedio de 3 mm. El pulido grueso se llevó hasta lija 1200 y el pulido fino hasta alúmina de 1 μm. Las probetas fueron limpiadas en baño ultrasónico en acetona durante 5 minutos y posteriormente en alcohol etílico, finalmente fueron secadas con aire caliente. Se realizó una limpieza iónica dentro de la cámara de erosión catódica por un lapso de 5 minutos con plasma de Ar. Una vez colocadas dentro de la cámara de erosión catódica, se produjo un vacío en el orden de 10⁻⁶ Torr primero se inyectó un flujo de Ar (99.9 % de pureza) de 14 cm³/s para la limpieza iónica y posteriormente un flujo de 2 cm³/s de N₂ para la obtención del TaN. Se utilizó un voltaje de 390 a 400 V con una corriente de 300 mA, la presión de depósito fue de 9 mTorr y la distancia al blanco fue de 5 cm, el blanco utilizado fue de Ta (99.99% de pureza) de 9 cm de diámetro.

4.3. Polarización potenciodinámica.

4.3.1. Propósito del ensayo.

Mediante la técnica de PPD se estudió el comportamiento de los sustratos utilizados, aceros AISI 304, AISI M2 y AISI 1018 así como de los sistemas metal/recubrimiento. Esta técnica es utilizada para determinar las características activas/pasivas de un sistema, obtención del potencial a circuito abierto (*PCA*) que indica la tendencia termodinámica a presentar el fenómeno de corrosión y, mediante la técnica de extrapolación de Tafel, es posible la obtención de la corriente de corrosión y, por tanto, la densidad de corrosión I_{corr} . Además las pendientes de Tafel β_a y β_c que indica la actividad catalítica y la influencia del sobrepotencial también puede deducirse.

4.3.2. Descripción de la técnica.

Pueden medirse las características de polarización experimentalmente obteniendo una respuesta en corriente en función del sobrepotencial aplicado, la corriente medida es graficada en escala logarítmica debido a que puede variar en varios órdenes de magnitud, obteniéndose una grafica de polarización. A través de ésta se obtiene información sobre la capacidad del material para pasivarse espontáneamente en determinado medio, la región del potencial donde permanece pasiva, la velocidad de corrosión del sistema en estudio, zonas de evolución de hidrógeno u oxígeno. La figura 16 presenta una gráficas de polarización en que se pueden distinguir las zonas de estudio más importantes.

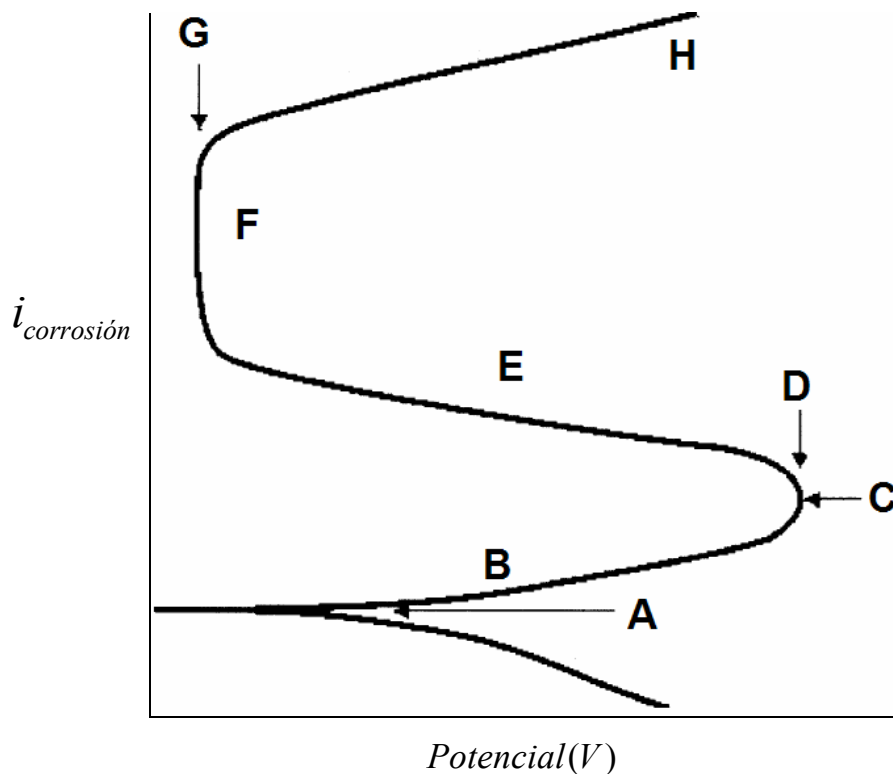


Figura 16. Curva de polarización.

- A. Potencial de corrosión.
- B. Zona activa, en esta zona conforme incrementa el sobrepotencial aumenta la velocidad de corrosión por tanto existe un comportamiento activo.
- C. Potencial de pasivación.
- D. Corriente crítica, que es la zona donde inicia el proceso de pasivación.
- E. Zona activa-pasiva.
- F. Zona pasiva, en esta etapa se mantiene la misma velocidad de corrosión a pesar de un aumento en el sobrepotencial, la formación de capas pasivas de productos de corrosión protectores impide que el material se siga consumiendo.
- G. Corriente de pasivación.
- H. Evolución de oxígeno.

Los ensayos de polarización se realizan en una celda electroquímica cuyos componentes son los siguientes:

Electrodo de trabajo: Las reacciones electroquímicas suceden en este electrodo, se trata del material en estudio.

Electrodo de referencia: Se utiliza para la medición del potencial del electrodo de trabajo. Un electrodo de referencia debe tener un potencial electroquímico constante.

Electrodo auxiliar o contraelectrodo: Este es un material conductor que completa el circuito y en general se trata de un material inerte como el grafito (40-42).

4.3.3. Datos experimentales.

Los ensayos de polarización se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia y de grafito como contraelectrodo, el área de exposición fue de 0.254 cm^2 , los barridos se llevaron a cabo a una velocidad de 5 mV/s

después de 2 horas de inmersión en un electrolito de 3% de cloruro de sodio. Se obtuvieron velocidades y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel usando un potenciostato-galvanostato marca GAMRY Instruments, el análisis de software se llevó a cabo mediante el programa CMS 100 del equipo de medición.

4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

4.4.1. Propósito del ensayo.

A través de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se estudiaron los mecanismos de corrosión tanto de los sustratos como de los recubrimientos. Se aplica una pequeña perturbación en voltaje (10 mV) que permite estudiar el sistema electroquímico en estado estable. Mediante esta técnica se obtienen datos relacionados con los mecanismos de corrosión, procesos de inhibición de recubrimientos, estudios de comportamientos pasivos y generación de porosidades en recubrimientos. Se puede dar seguimiento a fenómenos de relajación presentes en el sistema debido al barrido de frecuencias que pueden ir desde 10^{-4} a 10^6 Hz, además de que la interpretación de resultados se da a partir de tres distintas gráficas, una donde se presenta el comportamiento capacitivo y resistivo a través de un intervalo de frecuencia (diagrama de Nyquist), otra donde se gráfica el comportamiento capacitivo con respecto a la frecuencia y por último una donde se muestra el valor del ángulo de fase de las señales alternas de corriente y voltaje con respecto a la frecuencia. Una de las principales ventajas de la técnica de EIE es que se puede modelar la respuesta obtenida, por lo tanto obtener una serie de parámetros representativos del proceso de corrosión, utilizando elementos eléctricos que representan el comportamiento electroquímico del sistema.

4.4.2. Descripción de la técnica.

En la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se aplica una excitación senoidal de potencial con un estímulo de 5 a 20 mV, la respuesta a este potencial es una señal de corriente alterna, la respuesta en corriente puede analizarse como la suma de funciones senoidales. Se involucran variables como la magnitud, amplitud y una frecuencia característica que cambia respecto al tiempo. Las técnicas de corriente directa (DC) como PPD que miden una sucesión de resistencias reportadas como un solo valor de resistencia final (resistencia a la polarización, R_p), en tanto que las de corriente alterna (CA) permiten detectar comportamientos asociados a capacitores (acumulación de carga, difusión), inductancias (procesos de desorción) y resistencias.

La técnica de EIE surge como consecuencia de que las reacciones electródicas no sólo tienen carácter resistivo, sino además componentes capacitivos que deben ser considerados. Un ejemplo que se puede suponer es la combinación de reacciones de disolución y una componente atribuible a la doble capa. La reacción de disolución puede representarse como un resistor, la doble capa se crea por el hecho de que la superficie del metal está en contacto con cualquier agente oxidante como agua u oxígeno y es por si misma un óxido o hidróxido. El hidróxido tiende a disociarse en el agua de tal manera que la superficie del metal queda cargada, los iones con una carga opuesta se depositan en la capa líquida adyacente y de esta forma se balancea la capa superficial (41-46).

4.4.2.1. Fundamentos.

La respuesta de cualquier sistema lineal a una perturbación de forma lineal puede ser descrita en forma de función de transferencia:

$$H(s) = V(s) / I(s) \dots\dots\dots 36$$

donde s es la frecuencia de Laplace, $V(s)$ e $I(s)$ son las transformadas del vector corriente dependientes del tiempo, respectivamente.

En los términos del dominio senoidal en el estado estable, la función de transferencia se representa por:

$$H(j\omega) = F[V(t)] / F[I(t)] = V(j\omega) / I(j\omega) \dots\dots\dots 37$$

donde $V(j\omega)$ e $I(j\omega)$ son el voltaje y la corriente senoidal. La función de transferencia puede ser identificada como la impedancia $Z(j\omega)$, conociendo que los vectores de cantidad $H(j\omega)$ y $Z(j\omega)$ son números complejos que contienen la información de fase, es común representar la impedancia como:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \dots\dots\dots 38$$

donde $j = \sqrt{-1}$, Z' y Z'' son números real e imaginario que dependen de la frecuencia y que están relacionados con la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase como:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \dots\dots\dots 39$$

$$\tan \phi = -Z'' / Z' \dots\dots\dots 40$$

el parámetro ϕ es el ángulo de fase, alternatively la impedancia compleja puede se expresada como:

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\phi} \dots\dots\dots 41$$

donde $|Z|$ es el módulo de la impedancia.

4.4.3. Representación gráfica de los resultados de EIE.

4.4.3.1. Introducción.

Cuando se aplica un voltaje a determinada frecuencia se obtiene un valor de impedancia, por tanto las demás propiedades del sistema se ven afectadas. Al realizarse el barrido de frecuencias se produce un espectro conocido como respuesta en frecuencia, que está representado por los diagramas de Bode, Nyquist y de ángulo de fase, por lo que a través del análisis de estas gráficas es posible identificar los procesos mecánicos que se presentan en el sistema.

4.4.3.2. Diagrama de Nyquist.

A una frecuencia aplicada ω le corresponde un vector de impedancia, si los valores de Z' y Z'' son graficados para cada una de las frecuencias aplicadas a un circuito eléctrico, se obtendrá un diagrama de Nyquist que consiste de una curva semicircular, donde es posible visualizar los elementos resistivos, capacitivos e inductivos en el sistema. La representación en el plano complejo se usa con mayor frecuencia en el análisis mecánico debido a que el número de relajaciones y sus implicaciones mecánicas (difusión planar contra difusión porosa) son mas aparentes, en el eje de las abscisas está representada la parte real de la impedancia o bien la parte resistiva, en el eje de las ordenadas se presenta la componente imaginaria o la reactancia capacitiva. La figura 17 a-d, muestra diferentes formas del diagrama de Nyquist que pueden obtenerse en distintos sistemas electroquímicos, la figura 17a presenta el diagrama de Nyquist para un recubrimiento perfecto sin porosidades y que es una barrera 100% eficiente que no permite el paso de electrolito al metal base, se muestra una línea recta donde el valor del eje correspondiente a la reactancia capacitiva cambia de manera lineal con respecto a la frecuencia, es decir la doble capa que se puede representar como un capacitor que se

está cargando. En el caso de la figura 17b se muestra un proceso de disolución de recubrimiento sin la formación de películas protectoras (proceso de transferencia de carga), donde existe un punto máximo de capacidad de la doble capa y se comporta posteriormente como una resistencia a la transferencia de carga, en el caso de la figura 17c se observa una línea con una inclinación de 45° , aquí se presenta un mecanismo de difusión semiinfinita, a este comportamiento se le conoce como impedancia de Warburg. A altas frecuencias la impedancia es pequeña debido a que en la difusión de reactantes, éstos no se deben de mover muy lejos, a bajas frecuencias los reactantes deben difundir más y por tanto la impedancia aumenta, finalmente en la figura 17d se identifica un proceso donde el recubrimiento falló, se observan dos semicírculos de transferencia de carga a bajas y altas frecuencias, en el caso en que se presente transferencia de carga y difusión después del semicírculo se observará una línea con un cierto ángulo de inclinación en tanto mayor sea el ángulo de la línea menos porosa será la superficie pues se acerca más al comportamiento de un capacitor que no permite la difusión de cargas (41-46).

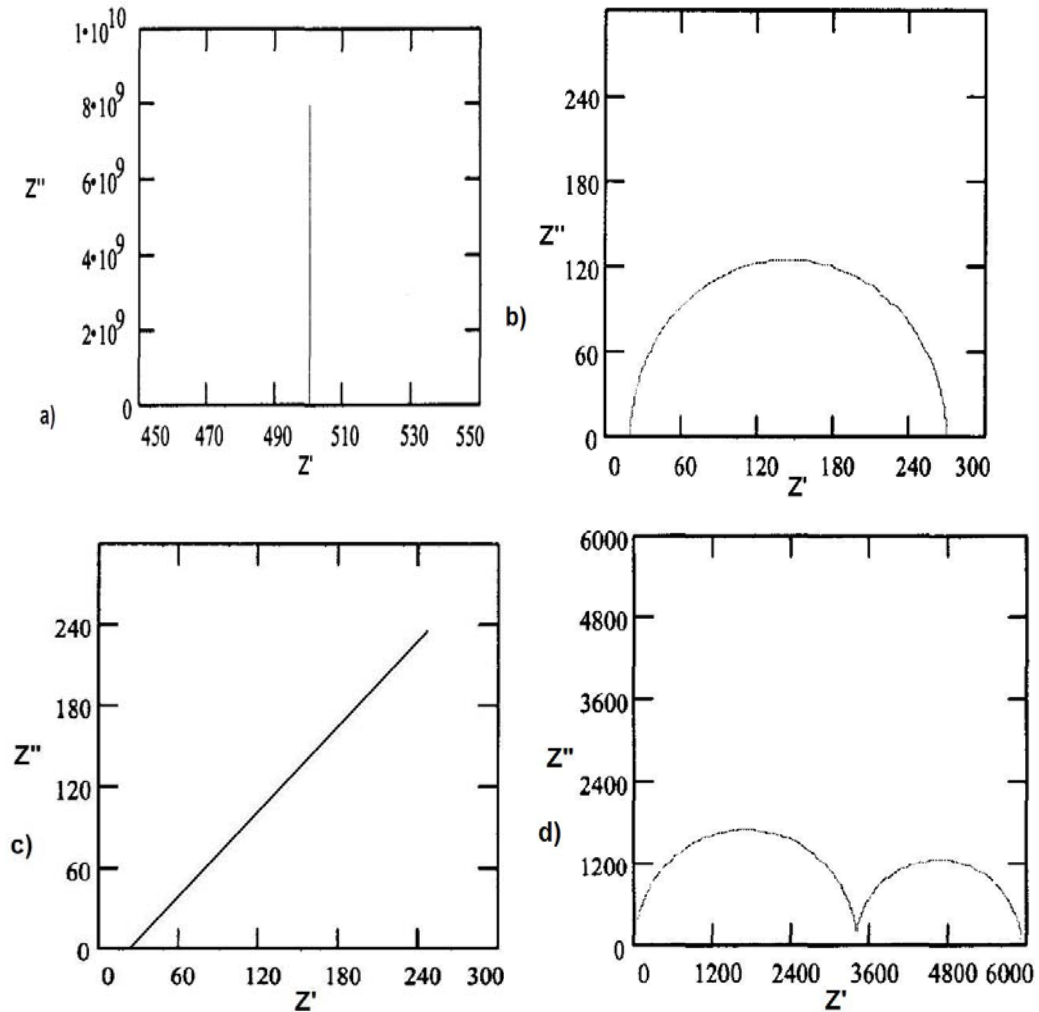


Figura 17. Diagramas de Nyquist, a) sistema de un recubrimiento perfecto, b) disolución o transferencia de carga, c) proceso mixto, d) falla del recubrimiento.

4.4.3.3. Diagrama de Bode.

En el diagrama de Bode se representa la variación logarítmica de $|Z|$ con respecto al logaritmo de la frecuencia, en el gráfico obtenido se pueden identificar los mismos elementos que en el caso del diagrama de Nyquist con la excepción de que aquí se observan claramente los valores de las frecuencias, por lo tanto el estudio de los diferentes comportamientos a través del tiempo y la distancia se facilita. La presencia de una meseta horizontal se debe a los elementos resistivos ya que los valores de las

resistencias no cambian con respecto a la frecuencia, las pendientes negativas se deben a elementos capacitivos (una pendiente con valor de -1 representa un proceso de difusión de Warburg) y las pendientes positivas están relacionadas a elementos inductivos. Los valores de la resistencia del electrolito y de la transferencia de carga pueden visualizarse a altas y bajas frecuencias respectivamente. Para el caso de un sistema de Warburg la extrapolación de la línea con pendiente -1 con el eje de las ordenadas provee el valor del capacitor de la doble capa que se forma en el sistema electroquímico. La figura 18 a-d presenta el diagrama de Bode para cada uno de los sistemas propuestos en la figura 17, en la figura 18a se muestra una línea con pendiente negativa y se observa como el capacitor se carga conforme aumenta la frecuencia, en el caso de la figura 18b se identifican dos zonas con meseta horizontal en zonas de alta y baja frecuencia y la zona con pendiente a frecuencias medias representa el comportamiento capacitivo de la doble capa, en la figura 18c se observa un comportamiento resistivo a altas frecuencias que representa la resistencia del electrolito y una línea de pendiente negativa continua durante el intervalo de frecuencias restantes la cual esta relacionada con el fenómeno de carga de la doble capa, por último la figura 18d muestra dos pendientes, la que se presenta a mayores frecuencias se atribuye a la capacitancia de la zona de transferencia de carga que puede estar relacionada con un recubrimiento que presenta porosidades y el valor de dicha capacitancia es el del recubrimiento, la siguiente pendiente es la que representa la capacitancia de la doble capa (41-47).

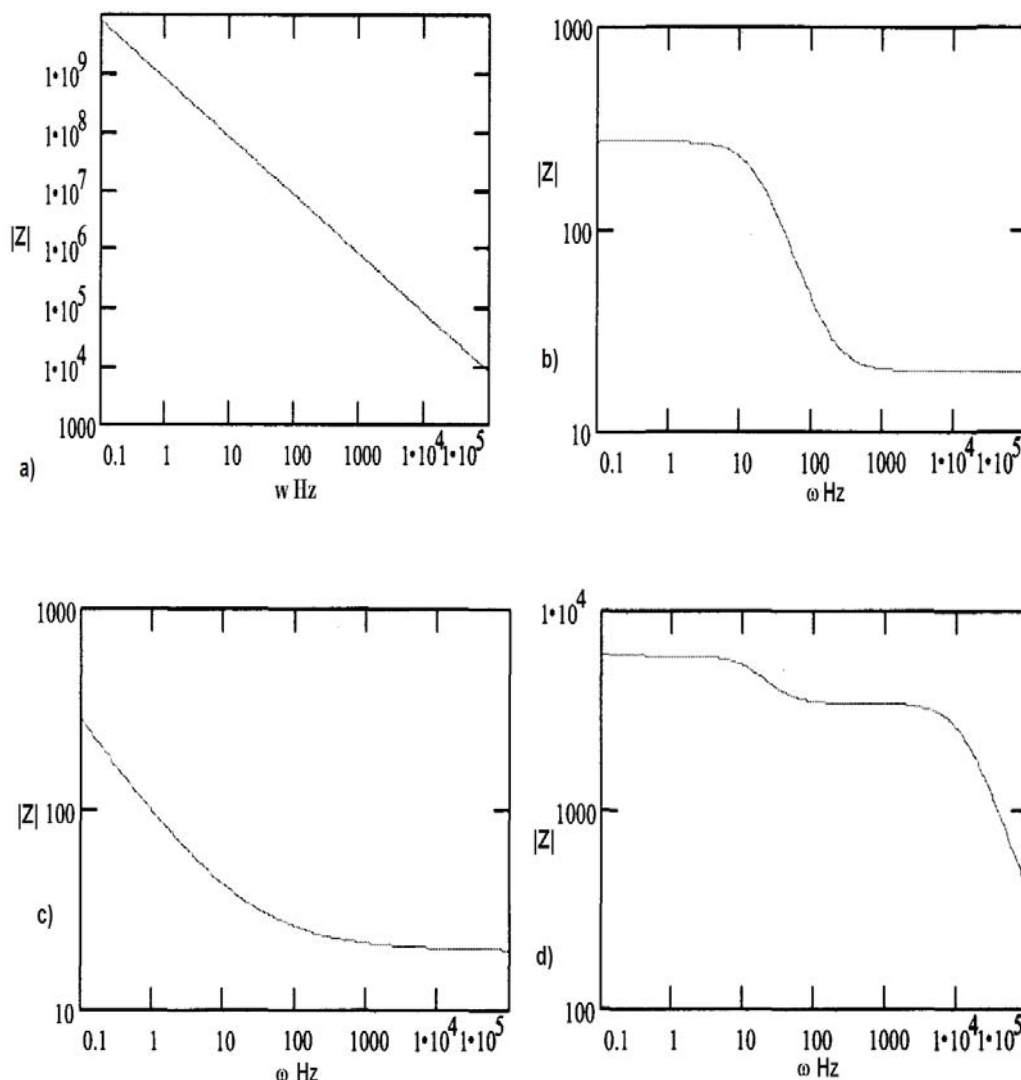


Figura 18. Diagramas de Bode, a) sistema de un recubrimiento perfecto, b) disolución o transferencia de carga, c) proceso mixto, d) falla del recubrimiento.

4.4.3.4. Diagrama de fase.

El diagrama de fase es la representación gráfica de la variación que presenta el ángulo de fase con respecto a la frecuencia, de esta manera es posible establecer la presencia de capacitores, resistencias e inductores. A través del estudio del diagrama de fase se puede establecer frecuencias de formación de capacitores y los puntos de relajación que representan al momento en que se rompe la protección por la probable penetración de electrolito y la consecuente disolución del recubrimiento.

Un ángulo de 90° representa un capacitor perfecto ya que este elemento eléctrico presenta este desfaseamiento entre las señales de corriente y voltaje senoidales, conforme menor sea este valor la capacidad del capacitor se verá reducida formando una capa no perfecta con penetración de electrolito, un corrimiento de las zonas de formación del capacitor es indicativo de una degradación del recubrimiento debido a que la detección de éste se realiza en zonas cada vez más cercanas al metal, observable desde el punto de vista de que a menores frecuencias lecturas a mayor distancia y a mayores frecuencias lecturas a menor distancia. La figura 19 a-d muestra los diagramas de fase para cada sistema propuesto en la sección 4.4.3.2, la figura 19a presenta un ángulo de 90° , que se refiere a un capacitor perfecto, además de que no presenta puntos de relajación ya que durante todo el rango de frecuencias éste se está cargando, en el caso de la figura 19b para un sistema de transferencia de carga a frecuencias medias se observa la formación de un capacitor que presenta bajas características protectoras y debido al proceso de disolución se presenta un punto de relajación del mismo, la figura 19c muestra un capacitor que representa una doble capa poco protectora que continúa cargándose a bajas frecuencias, el bajo valor del ángulo de fase es consecuencia del proceso de difusión de Warburg, finalmente en la figura 19d se observa una zona de formación de un capacitor debido a la carga del recubrimiento, que falla, y otro relacionado con la capacidad de la doble capa (41-47).

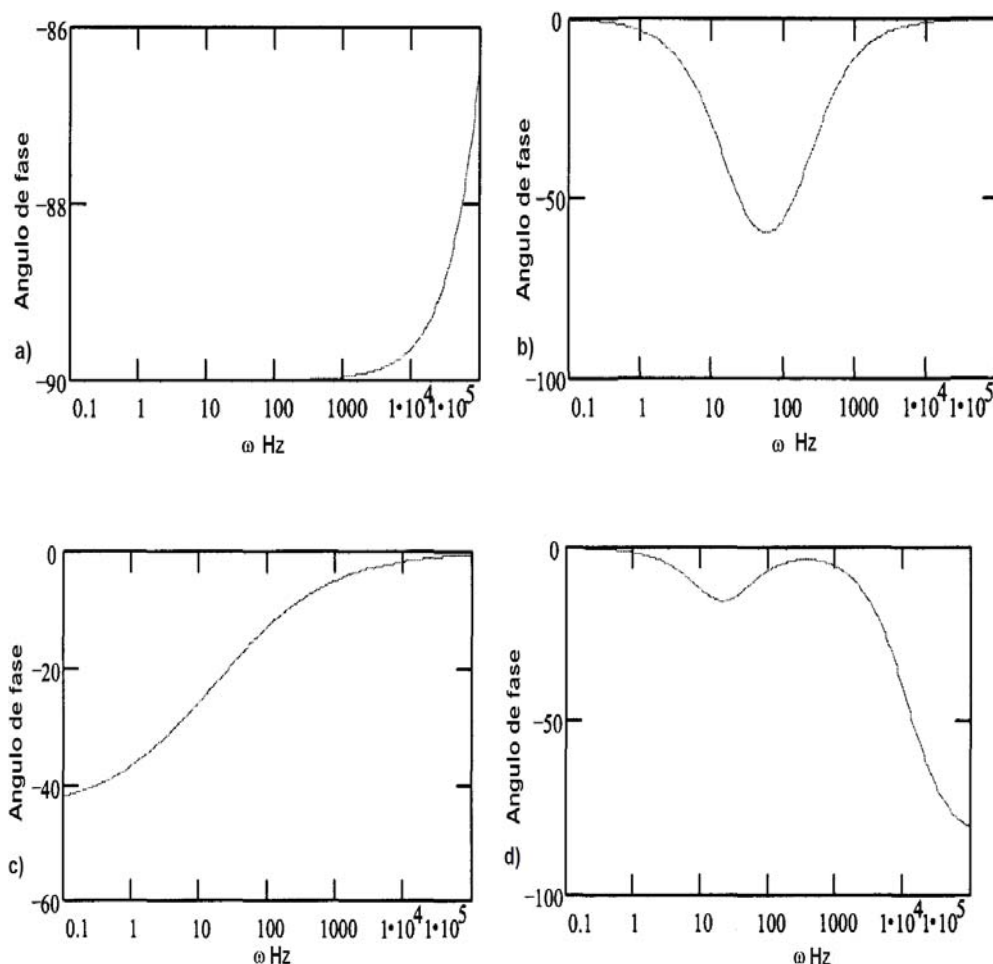


Figura 19. Diagramas de fase, a) sistema de un recubrimiento perfecto, b) disolución o transferencia de carga, c) proceso mixto, d) falla del recubrimiento

4.4.4. Circuitos equivalentes.

Una de las ventajas de la técnica de EIE es que el comportamiento de la celda electroquímica puede representarse con el uso de modelos de circuitos eléctricos. La interfase del electrodo experimenta una serie de reacciones análogas a un circuito que consiste de una combinación específica de resistores y capacitores. Los términos impedancia (Z) y resistencia (R) se refieren a elementos que impiden el flujo de electrones o corriente en un circuito, en corriente directa sólo las resistencias producen este efecto en tanto que en corriente alterna lo producen tanto los capacitores como los inductores.

La impedancia puede ser representada por un número complejo donde la resistencia representa el término real y la combinación de inductores y capacitores el componente imaginario. La Tabla 3 presenta una serie de elementos de circuitos utilizados en la simulación de procesos electroquímicos, la resistencia R no varía su valor con respecto al cambio de la frecuencia y es utilizada para la representación de la resistencia de la solución, a la transferencia de carga o polarización así como la resistencia del poro que indica la barrera a que especies iónicas del electrolito penetren los poros y fluyan hacia el metal base, en el caso específico de superficies recubiertas, el capacitor C es utilizado para sistemas donde la doble capa o el recubrimiento mismo tienen la capacidad de cargarse sin permitir el flujo de carga a través de ellos, el inductor I si bien es cierto no tiene un significado electroquímico análogo es útil en la simulación de procesos de desorción de especies de la doble capa como en el caso de películas pasivas inestables, la impedancia de Warburg W como se ha mencionado representa procesos mixtos entre capacitor y resistencia y no es un elemento que encuentre analogía en corriente alterna es más bien al igual que el elemento de fase constante (Q) puramente electroquímico, para el caso del Q , este representa un capacitor con goteras, que permite que especies iónicas o electrones penetren la interfase por tanto no se trata de un capacitor perfecto, éste elemento puede ser utilizado en aquellos sistemas donde los espectros de Nyquist no presentan un medio círculo bien definido, el coeficiente n del elemento Q es lo que lo transforma a elemento eléctrico, obedeciendo las siguientes interpretaciones:

para $n=0$, Q es una resistencia

para $n=1$, Q es un capacitor

para $n=0.5$, Q es un elemento Warburg

para $n=-1$, Q es un inductor.

Elemento	Admitancia	Impedancia
R	$1/R$	R
C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
L	$1/j\omega L$	$j\omega L$
W	$Y_o\sqrt{(j\omega)}$	$1/Y_o\sqrt{(j\omega)}$
Q	$Y_o(j\omega)^n$	$1/Y_o(j\omega^n)$

Tabla 3. Elementos eléctricos y electroquímicos utilizados en la simulación de los espectros de impedancia por circuitos equivalentes.

En la figura 20 a-d se presentan los circuitos equivalentes para cada sistema electroquímico propuesto en la figura 17, la figura 20a muestra el circuito de un metal con un recubrimiento sin daño que sólo presenta un capacitor en serie con una resistencia correspondiente al electrolito, la figura 20b muestra el modelo de un sistema de transferencia de carga con un resistencia en paralelo con el capacitor de la doble capa, en el caso de la figura 20c se observa el elemento de Warburg que representa la difusión semiinfinita en serie con la resistencia a la transferencia de carga, es una combinación de procesos cinéticos y de difusión, finalmente la figura 20d presenta el circuito equivalente para un recubrimiento que ha fallado donde se presentan dos capacitores, uno correspondiente al recubrimiento en paralelo con la resistencia del poro y otro que se refiere a la capacitancia de la doble capa en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga (41-47).

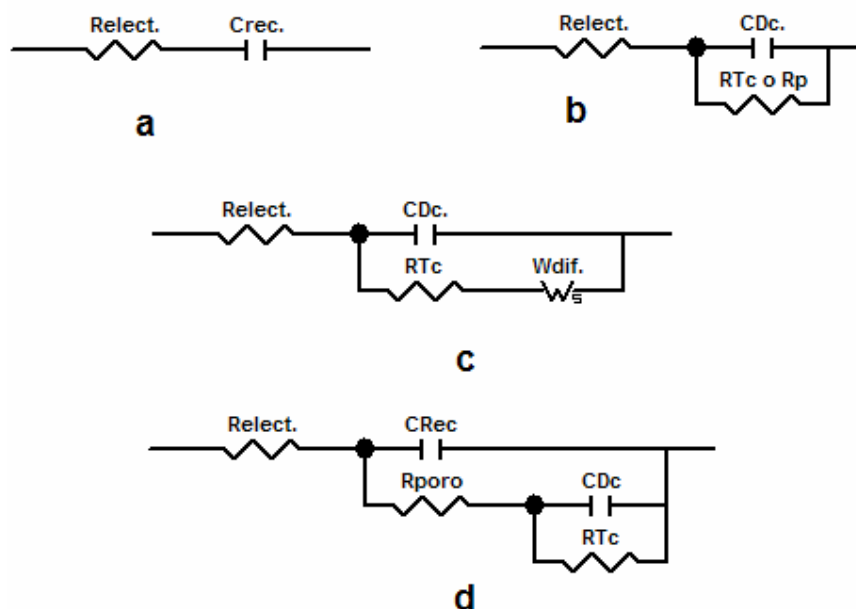


Figura 20. Circuitos equivalentes a) recubrimiento perfecto, b) proceso de transferencia de carga (disolución uniforme del recubrimiento), c) proceso mixto, d) falla de recubrimiento.

4.4.5. Datos experimentales.

Los ensayos de EIE se realizaron con la misma construcción de celda, electrolito, área y equipo potenciostato-galvanostato que en los ensayos de PPD. Se aplicó una perturbación senoidal de 10 mV (rms) de amplitud con respecto al PCA en frecuencias desde 10^{-2} a 10^4 Hz, los espectros de impedancia fueron obtenidos con respecto a la exposición en el electrolito a tiempos de 1, 24, 48 y 72 horas. La adquisición de los datos se realizó con el software CMS 100 del equipo de medición, el estudio de circuitos equivalentes se llevó a cabo con el software de GAMRY Instruments ECHM ANALYST, las gráficas se obtuvieron con el software ORIGIN 6.0.

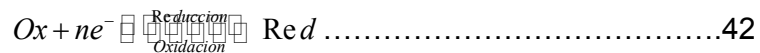
4.5. Voltametría cíclica.

4.5.1. Propósito del ensayo.

A través del ensayo de voltametría cíclica (VC) se estudió el comportamiento reversible, cuasireversible o irreversible de procesos óxido-reducción en sistemas electroquímicos. Además es posible determinar características de difusión en el sistema y si se trata de un mecanismo autocatalítico. Mediante el comportamiento y forma de la gráfica de VC es posible determinar la evolución de especies oxidadas para el análisis posterior de productos de corrosión así como también determinar la ventana electroquímica de potencial representada por la zona en la gráfica donde no se presenta electrólisis.

4.5.2. Descripción de la técnica.

Una consideración fundamental en las técnicas potenciométricas es la relación oxidación-reducción que existe entre las especies



donde *Ox* y *Red* son formas oxidadas y reducidas respectivamente y *n* el número de electrones envueltos en la reacción. En tal sistema las formas oxidadas y reducidas constituyen la cupla redox y debido a que experimentan una reacción de transferencia de electrones se dice que son electroactivas. En el proceso de VC se aplica un barrido de potencial en un rango determinado a una tasa específica que oscila entre 0.4 a 4000 mV/s, ya sea por uno o varios ciclos repetitivos. En la figura 21 se presenta un voltagrama para un recubrimiento de 140 nm de diamante como carbono (DLC) en un electrolito de $1mMK_3Fe(CN)_6 / 0.1MH_2SO_4$, se observa que tanto los picos anódicos como catódicos se presentan en el ciclo y por tanto se trata de un proceso reversible.

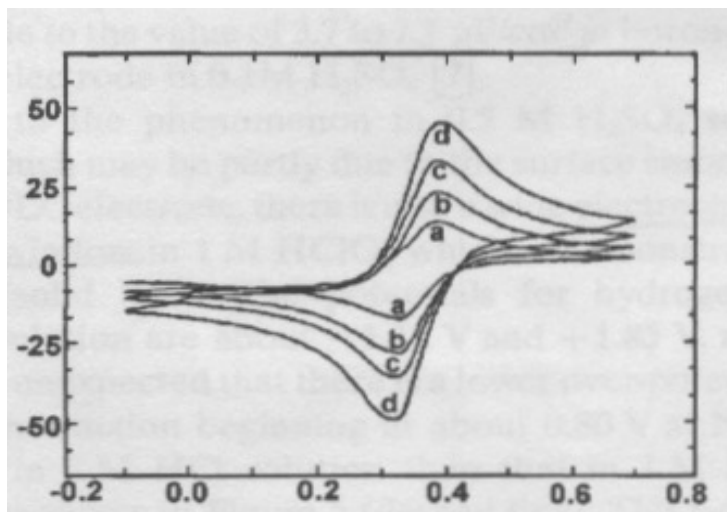


Figura 21. Voltametría cíclica de un recubrimiento de DLC en una sal de Fe (48).

Si se supone que la concentración de especie en la superficie esta gobernada por la ecuación de Nernst, la concentración de las especies oxidadas en la superficie disminuirá conforme el potencial es más negativo. El cambio en el gradiente de concentración para la parte catódica del voltagrama está dada de la siguiente manera: antes de que se aplique el potencial al electrodo ($t=0$), no hay un gradiente de concentración y se tiene en la solución una concentración C en tanto se aplica el potencial, la superficie se vacía de especies oxidadas, le sigue la formación de un gradiente de concentración teniendo más flujo de la superficie y por tanto mayor corriente catódica, ahora bien, en el barrido inverso, el volumen de especies oxidadas en la solución se incrementará y por tanto el gradiente de concentración disminuirá de manera que habrá un menor flujo de la superficie y la corriente decrecerá. La VC mostrará dos picos uno anódico y otro catódico si se presenta un proceso reversible, si alguna de las dos reacciones oxidación o reducción es inestable se observará un solo pico o dos picos de formas distintas. La ventaja entonces de la VC es su capacidad para generar una especie durante el barrido en una dirección e investigar su destino en barridos posteriores (48-53).

4.5.3. Datos experimentales.

Los ensayos de VC se realizaron con la misma construcción de celda, electrolito, área y equipo potenciostato-galvanostato que en los ensayos de PPD. En el caso del acero inoxidable recubierto se utilizaron velocidades de barrido 15, 25 y 50 mV/seg en barridos entre 0 V a 0.8 V y de -1.5 V a 0 V Vs PCA, para el acero 1018 las velocidades de barridos fueron las mismas en tanto que los barridos fueron 0 V a 0.6 V de -1 V a 0 V Vs PCA finalmente para el caso del acero M2 los barridos fueron de 0 V a 0.5 V de -1 V a 0 V contra PCA.

4.6. Microscopia de fuerza atómica.

4.6.1. Propósito de la técnica.

La técnica de microscopia de fuerza atómica es utilizada en el estudio de superficie, se observó el recubrimiento tanto antes como después de los ensayos electroquímicos para obtener información de la morfología del recubrimiento y de productos de corrosión. Actualmente, la mayoría de las publicaciones referentes a estudios electroquímicos de recubrimientos duros presentan resultados de MFA, además se están llevando a cabo investigaciones sobre crecimiento de películas pasivas e inicio y propagación de picaduras.

4.6.2. Descripción de la técnica.

El principio básico del equipo de MFA es una punta afilada (silicio y fibra óptica), la superficie de la muestra es barrida por esta punta en tanto se graba una señal. Debido a que el tamaño de la punta y la distancia entre ésta y la superficie es más pequeña que la longitud de onda de la señal analítica (electrones, señales electromagnéticas) la información obtenida es llamada de campo cercano, por tanto la resolución no es mayor que la

longitud de onda de la señal, la señal medida constituye información local de la superficie de la muestra en estudio y es utilizada para el monitoreo de la distancia entre la superficie y la punta. La imagen obtenida de un MFA se logra por la interacción de las fuerzas de Van Der Waals entre la punta del cantilever y la superficie, a pesar que son varias las fuerzas que se presentan, la más importante es la de repulsión interatómica.

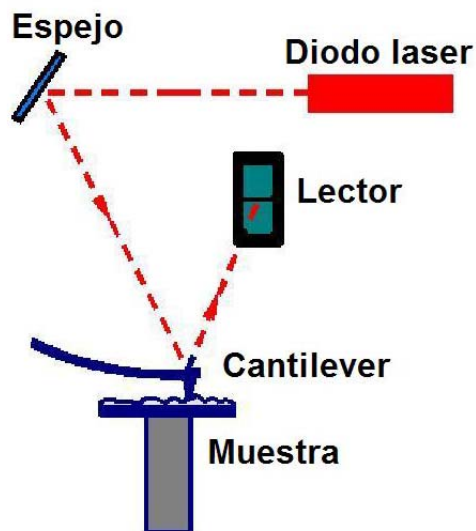


Figura 22. Principio de funcionamiento del MFA (55).

En la figura 22 se observa un esquema del principio de funcionamiento del MFA, el sistema de detección mide la deflexión del cantilever conforme la muestra es analizada, un láser emitido por un diodo se posiciona en la parte posterior del cantilever, las deflexiones medidas llegan a una computadora donde se obtiene el estudio topográfico de la muestra. Existe una relación entre la distancia y las fuerzas de Van Der Waals, en el MFA se tienen dos regimenes de distancia, contacto y no contacto, en el régimen de contacto la punta se mantiene a pocos nanómetros de la superficie y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es de repulsión, en tanto en el de no contacto la punta se mantiene a decenas o cientos de nanómetros de la superficie y por tanto las fuerzas que experimenta son de atracción, en la figura 23 se presentan ambos casos, en el primero se observa como la punta detecta la gota de agua no

así en el caso del modo de contacto, para el caso del análisis de los productos de corrosión se utiliza el segundo modo para evitar daños en la punta del cantilever debido a los productos de corrosión. En la figura 24 a-c se observan una serie de barridos, en la figura 24a se presenta a un acero 1018 con recubrimiento de TaN después de 72 horas de exposición en una solución al 3% de NaCl y se observan cúmulos debido a la formación de productos de corrosión en la superficie expuesta, la figura 24b, es un acero M2 con el mismo recubrimiento sometido a las mismas condiciones que en la figura anterior, finalmente en la figura 24c, se observa la superficie de un acero después de 18 horas de exposición en un ambiente con 250 ppm de SO₂ y 250 ppm de NO₂ (55-58).

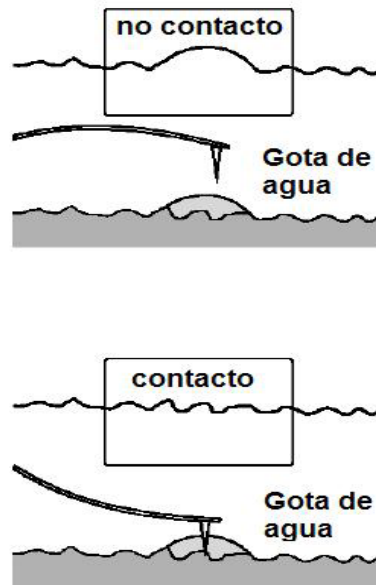


Figura 23. Ejemplos del funcionamiento del MFA en los modos de no contacto y contacto (59).

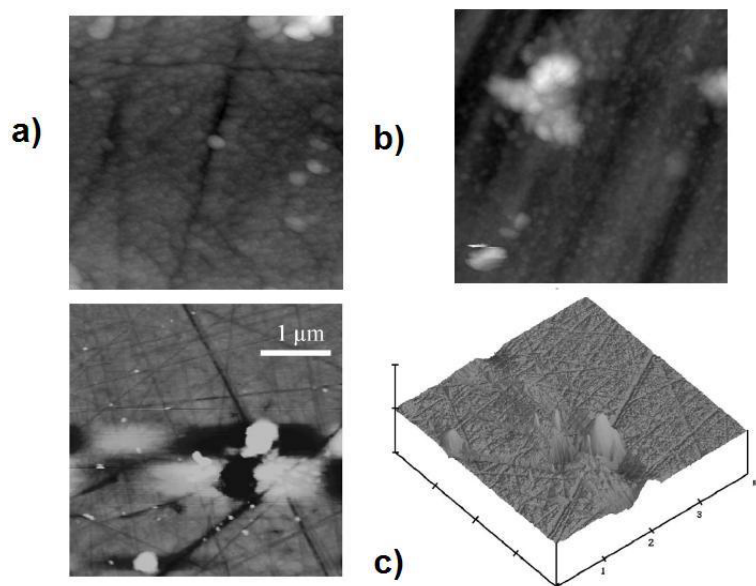


Figura 24. Ejemplos de superficies corroídas estudiadas mediante MFA, a) acero 1018 con recubrimiento de TaN tras 72 horas de exposición en una solución de 3% de NaCl, b) acero M2 con recubrimiento de TaN, en la misma solución, c) acero tras 18 horas de exposición en un ambiente con 250 ppm SO₂ y 250 ppm de NO₂.

4.6.3. Datos experimentales.

Las muestras de sustratos, así como sustratos con recubrimiento sometidas a estudio de EIE después de 72 horas, así como los recubrimientos sin ningún tratamiento electroquímico, fueron estudiadas mediante MFA, los tamaños de ventana en los barridos en el caso de los recubrimientos corroídos fueron de 20, 10, 5 y 2.5 μm y de 20 μm para el caso de los sustratos, respecto al recubrimiento los barridos fueron de 2.5, 1 y 0.5 μm. Todos los barridos se realizaron utilizando el modo de no contacto con punta de nitruro de silicio, para los barridos de 20, 10 y 5 μm se utilizó un microscopio QUESANT Instrument Corporation, SPM y para el resto un microscopio JEOL-JSPM modelo 4210.

4.7. Microscopia electrónica de barrido.

4.7.1. Propósito de la técnica.

Mediante la técnica de MEB es posible la observación de muestras con resoluciones mucho mayores a las de microscopia óptica, es posible observar en la superficie formación de picaduras, productos de corrosión, delaminación, corrosión uniforme así como integridad del recubrimiento después de ser sometidos a los ensayos de corrosión. Además es aprovechado el aditamento de rayos X para estudiar la energía característica de rayos X emitidos como resultado de interacciones con un haz de electrones de alta energía, por tanto es posible realizar un análisis elemental semicuantitativo tanto de las zonas con fallas debido a la corrosión como de aquellas que no lo presentan.

4.7.2. Descripción de la técnica.

El MEB genera un haz de electrones en una cámara de vacío la figura 25 presenta un esquema básico de los elementos que componen al MEB, el haz de electrones es colimado mediante lentes electromagnéticas enfocados por un lente objetivo, el haz de electrones barre la superficie a analizar generando una serie de interacciones entre el haz y la superficie (60). El haz de electrones proviene de un filamento que puede ser de varios tipos de materiales siendo el más común el de tungsteno, un voltaje le es aplicado calentándolo, el ánodo forma una poderosa fuerza de atracción para los electrones, cuando estos chocan con la superficie de la muestra se emite fotones y electrones característicos, entre las interacciones debido a este choque destacan: electrones Auger, contienen información sobre la composición de la superficie, rayos X, con datos sobre espesores y composición química, electrones retrodispersados con evidencia sobre número atómico y topografía, catodoluminiscencia, útil para obtención de propiedades eléctricas así como electrones secundarios con información topográfica de la muestra.

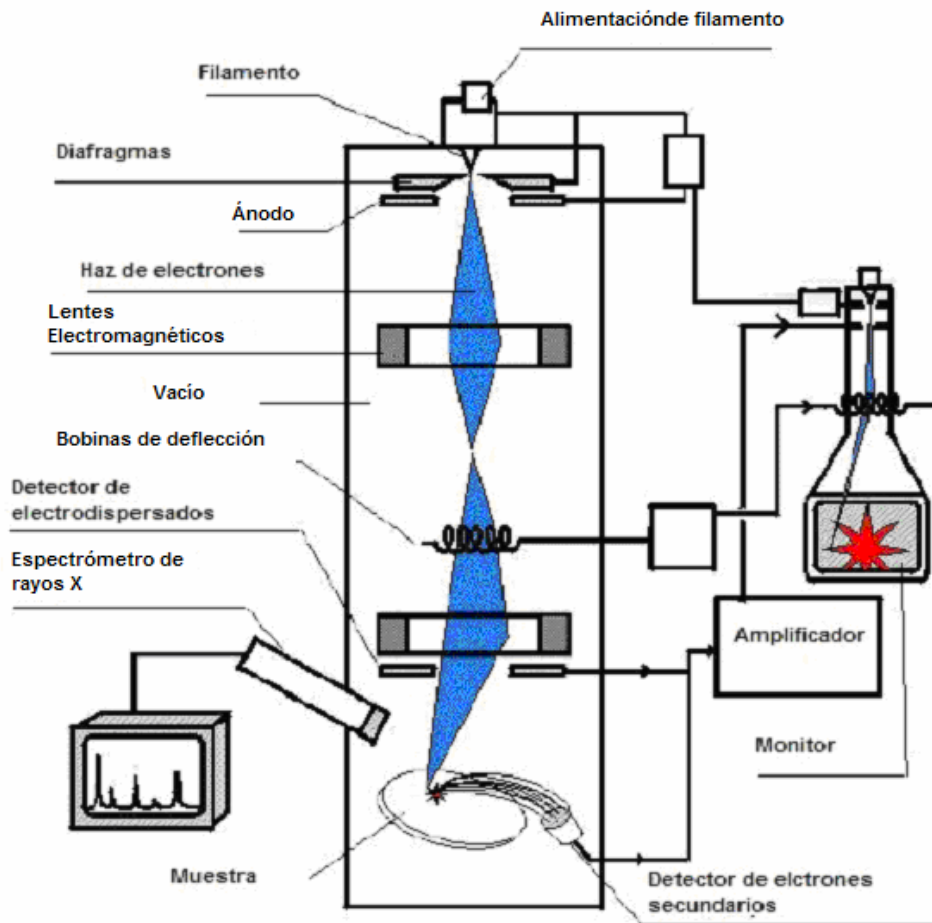


Figura 25. Esquema básico de los elementos que constituyen al MEB (60).

Los electrones secundarios son aquellos que obtienen energía debido a colisiones inelásticas con el haz de electrones, en el equipo de MEB se utiliza un convertidor de radiación en una señal eléctrica, para el caso de los electrones retrodispersados, las dispersiones elásticas ocurren entre electrón y núcleo. Los elementos químicos que tienen un gran número atómico producen más electrones retrodispersados que uno de bajo número atómico. En la figura 26 a-b se muestra un ejemplo de un recubrimiento expuesto a un ambiente corrosivo captado tanto en electrones retrodispersados como en secundarios.

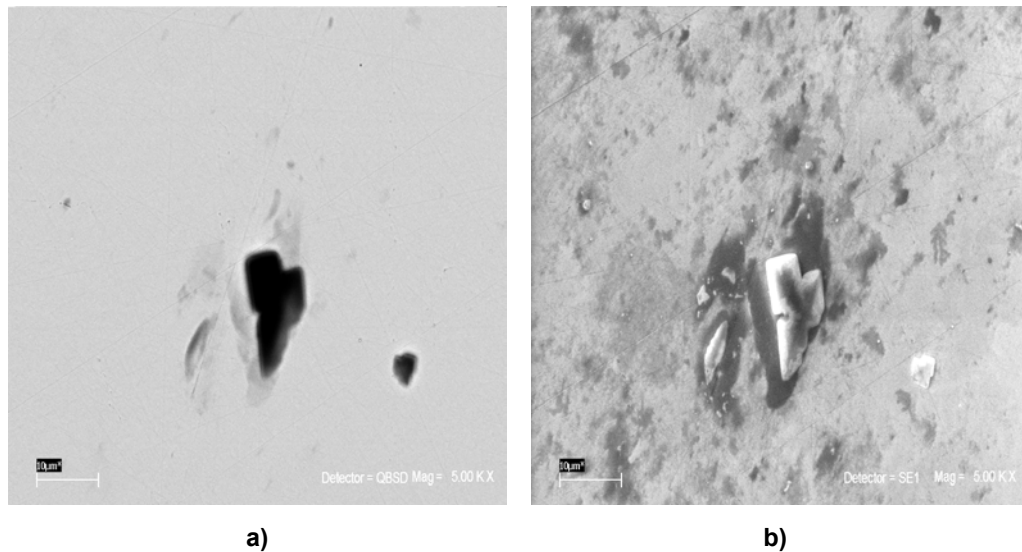


Figura 26. Microfotografías obtenidas en un MEB de un recubrimiento sometido a un ambiente corrosivo, a) electrones retrodispersados, b) electrones secundarios.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, el haz de electrones del MEB puede expulsar electrones de varias capas atómicas de la muestra, cuando uno es expulsado este sitio es ocupado por otro electrón de capas superiores, un fotón con esa misma energía se emite formando un espectro característico de rayos X con el que es posible realizar un análisis elemental semicuantitativo como el mostrado en la figura 27 (61).

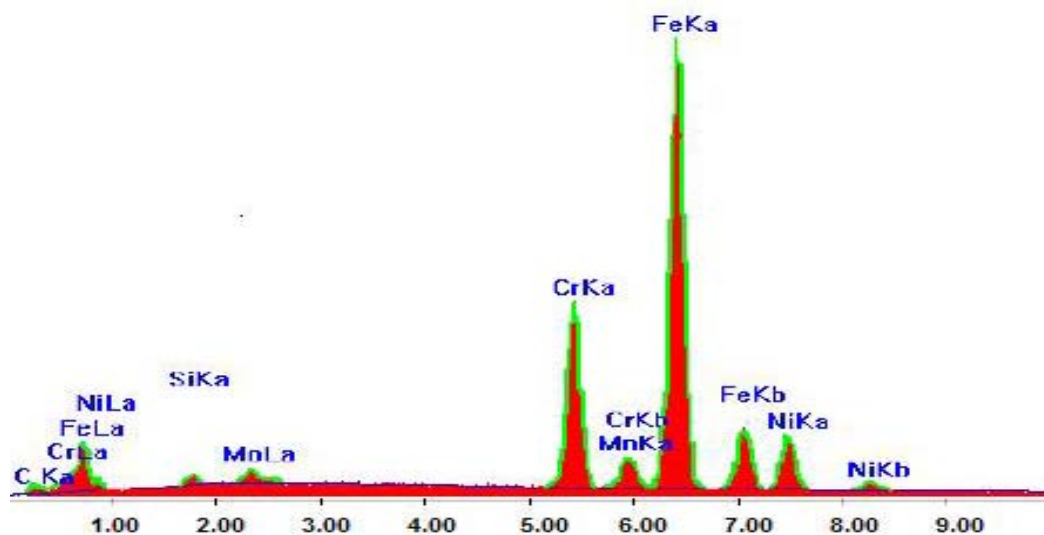


Figura 27. Ejemplo de un análisis elemental semicuantitativo.

4.7.3. Datos experimentales.

Los sustratos con recubrimiento sometidos a estudio de EIE después de 72 horas fueron estudiados mediante MEB, se localizaron zonas de fallas del recubrimiento así como puntos con productos de corrosión, se utilizaron detectores de electrones retrodispersados y electrones secundarios para el análisis topográfico y zonas de distinta composición, se utilizó el detector de rayos X para el análisis químico semicuantitativo, el equipo utilizado fue un microscopio JEOL modelo JSM-5600LV Scanning Microscope a una presión de vacío de 10^{-4} torr.

4.8. Difracción de rayos X.

4.8.1. Propósito de la técnica.

Conocer la estructura cristalina de los depósitos realizados por PVD es de vital importancia para cotejar los resultados con aquellos obtenidos mediante ensayos electroquímicos, tanto los sustratos como los recubrimientos fueron analizados mediante DRX por este propósito.

4.8.2. Descripción de la técnica.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda de alrededor de 10nm, éstas son producidas cuando partículas cargadas de muy alta energía colisionan con la materia, los electrones son detenidos debido a estos choques y pierden parte de su energía la cual a su vez se convierte en radiación electromagnética. La difracción es una técnica sencilla a través de la cual se obtiene información cristalográfica sobre la muestra que se analiza además a través del uso de patrones estándar es posible la obtención de la composición química.

En la figura 28 se observa la difracción de un rayo incidente a los planos paralelos (A-A1 y B-B1) de una longitud de onda λ a un ángulo θ , cuando el haz de rayos X choca con el plano una porción de este haz (1 y 2) será dispersado en todas direcciones debido a los electrones asociados con cada uno de los electrones de los átomos O y P que componen la muestra, para satisfacer la condición de difracción la diferencia entre las longitudes 1-P-1a y 2-O-2a debe ser igual a un numero entero de longitud de onda n , esta condición está dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots\dots\dots 43$$

donde, n es un número entero que describe el orden de la reflexión, λ es la longitud de onda del rayo X, d , es la distancia interplanar y θ es el ángulo de Bragg donde ocurre una máximo en la intensidad de difracción.

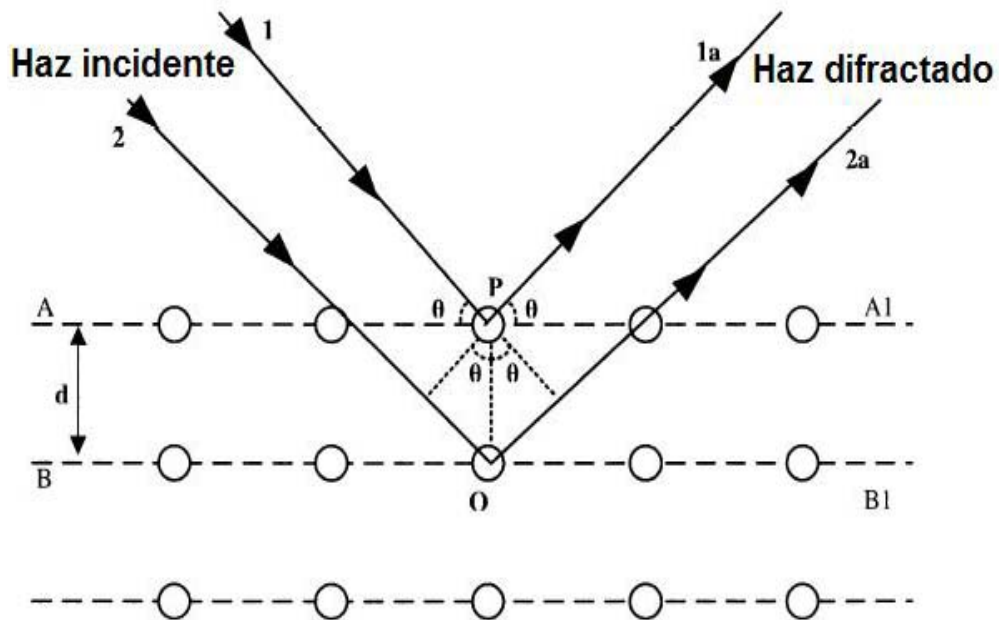


Figura 28. Ejemplo de la difracción de rayos X por los planos (A-A1 y B-B1) de los átomos O y P (9).

En el difractómetro la muestra es colocada de tal forma que pueda rotar sobre un eje, la figura 29 presenta un esquema básico del funcionamiento de un difractómetro, el haz es generado desde la fuente (punto T), la intensidad de las radiaciones emitidas son detectadas por un receptor (punto C), el receptor se mueve a una velocidad constante y los datos obtenidos se almacenan en relación al ángulo de difracción 2θ obteniéndose los picos de difracción (62-66).

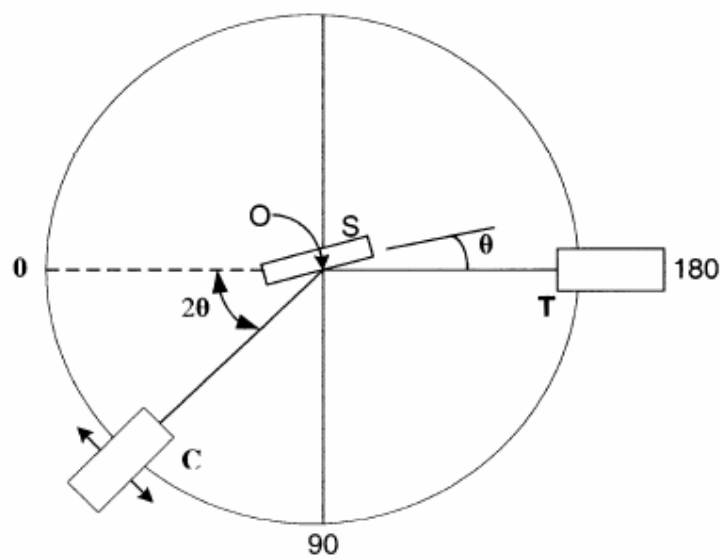


Figura 29. Esquema del funcionamiento básico de un difractómetro (9).

4.8.3. Datos experimentales.

Se realizó análisis por DRX tanto a los sustratos como a los recubrimientos obtenidos, el estudio se realizó desde 30 a 120 grados, el equipo utilizado fue un difractómetro marca SIEMENS modelo D500 modo Bragg-Brentano con monocromador de CuK alfa.

CAPÍTULO V.

Resultados y discusión.

5.1. Resumen.

Se estudió el comportamiento a la corrosión de películas delgadas de nitruro de tántalo depositadas sobre sustratos de aceros AISI M2, 304 y 1018 mediante erosión catódica utilizando gas argón y nitrógeno. La microestructura y morfología se obtuvieron a través de difracción de rayos X y microscopia de fuerza atómica, se utilizaron las técnicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica en una solución de cloruro de sodio a temperatura ambiente para la caracterización electroquímica. Los ensayos de polarización mostraron notables mejoras en el comportamiento a la corrosión de los sustratos recubiertos, en los espectros de impedancia se observó un tiempo de relajación para el sistema 1018TaN en tanto que en los sistemas 304TaN y M2TaN presentaron un proceso de difusión semiinfinita y dos puntos de relajación respectivamente, todos los sistemas mostraron mejoras en el comportamiento capacitivo y resistivo en comparación con los sustratos. Los resultados de impedancia fueron modelados utilizando circuitos equivalentes. La caracterización de los sustratos y recubrimientos corroídos se realizó mediante microscopia de fuerza atómica, microscopia óptica con análisis de imágenes y electrónica de barrido. El análisis de zonas y productos de corrosión se realizó mediante espectroscopia de fotoelectrones por rayos X así como espectroscopia de electrones dispersados. El principal mecanismo de corrosión es el de penetración del electrolito a través de poros que, eventualmente, generan corrosión localizada.

5.2. Estudios de cristalinidad y superficie.

En las figuras 30 y 31 se presentan los espectros de difracción de los aceros AISI M2 y 304 respectivamente, para el primero se observó una microestructura martensítica con picos de difracción en los planos {110}, {200} y {211} así como austenita con picos en los planos {111} y la presencia de carburos, en tanto para el acero AISI 304 se detectó una microestructura austenítica con picos de difracción en los planos {111}, {200} y {220} así como ferrítica con picos de planos {110}, en el acero AISI 1018 se encuentra una microestructura de ferrita y perlita. Las distintas fases presentes en el recubrimiento permiten hacer un análisis comparativo entre éstas y la calidad de los depósitos.

La figura 32 muestra los espectros de DRX para las películas depositadas sobre los tres sustratos, se observó la formación de una estructura fcc con picos de difracción de planos {111}, {200} y {220}. Es importante hacer notar que no se observaron diferencias notables en la estructura cristalina con respecto al sustrato donde se realizó el depósito lo que habla de la factibilidad de crecer estas películas en diversos tipos de aceros. Estos resultados coinciden con algunos citados en la literatura, en sus investigaciones Nie y coautores, (67) obtuvieron distintas microestructuras en sus películas de TaN influenciadas por la variación del flujo de N₂, la estructura fcc con los planos {111}, se obtuvo con una presión parcial de nitrógeno de 25 %, Leszek y coautores, (69) obtuvieron una estructura fcc con planos {111} manteniendo un flujo de argón de 18 sccm y variando el flujo de nitrógeno de 1 a 9 sccm manteniendo la temperatura de depósito por debajo de 200 °C.

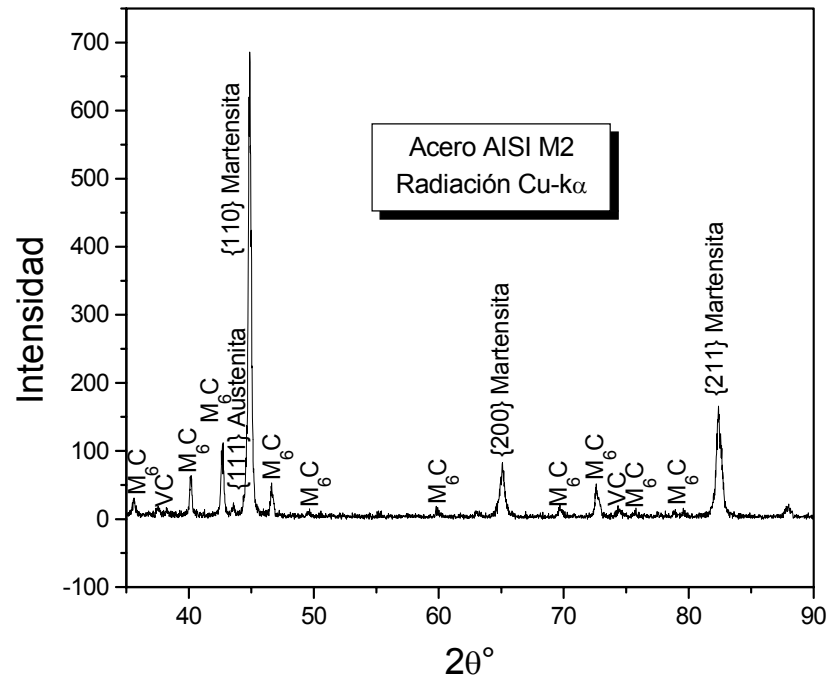


Figura 30. Espectro de difracción del acero AISI M2.

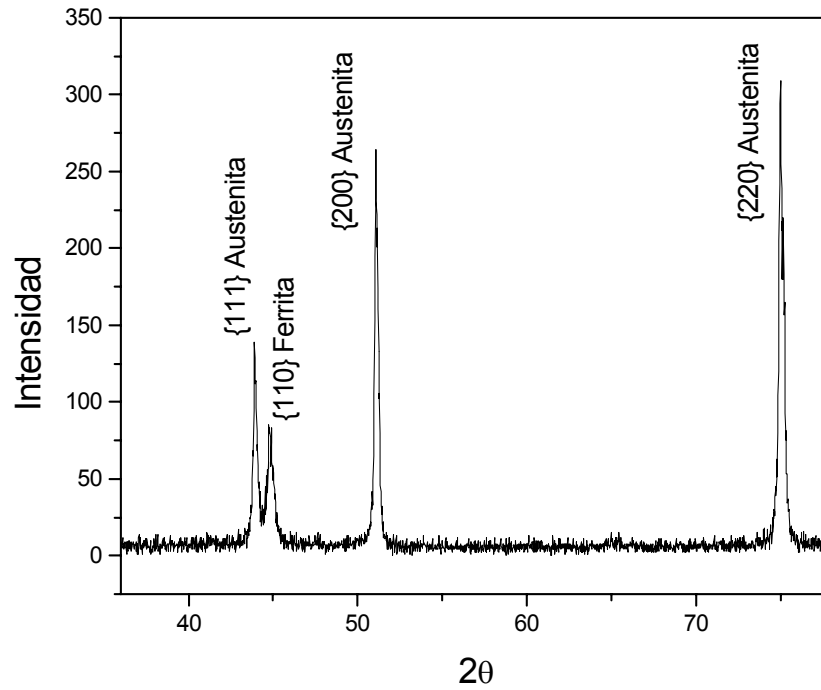


Figura 31. Espectro de difracción del acero AISI 304.

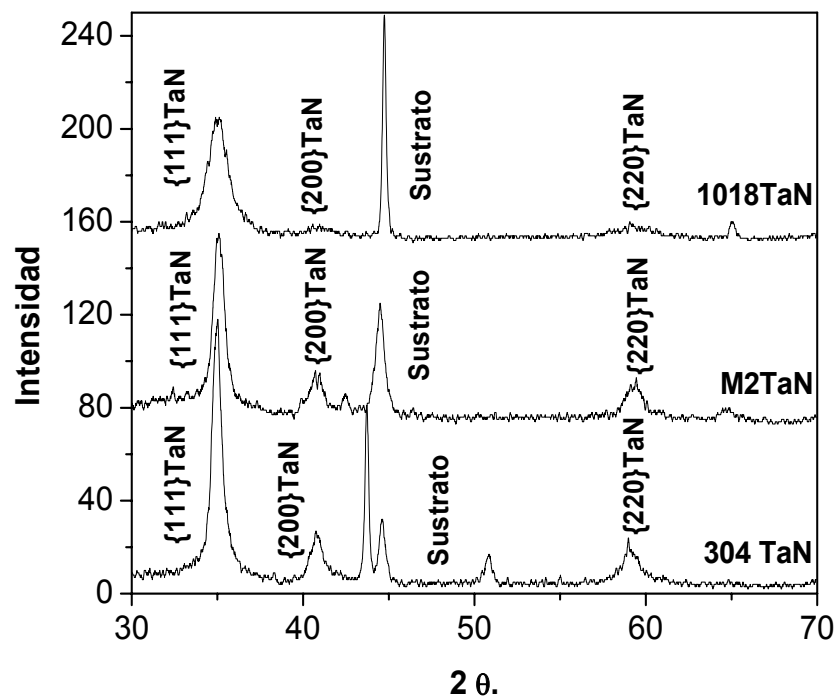


Figura 32. Espectro de difracción de rayos X de los recubrimientos de TaN.

5.3. Microscopia de fuerza atómica.

Las películas depositadas por técnicas de erosión catódica presentan una superficie uniforme y de alta calidad (39, 63-64, 67-69), en la figura 33a-c se muestran micrografías obtenidas mediante MFA de las superficies de las películas de TaN sobre acero 1018, M2 y 304 respectivamente, los granos presentaron una forma redondeada característica de este tipo de nitruro, no se observaron cambios significativos en la morfología de las películas con respecto al sustrato.

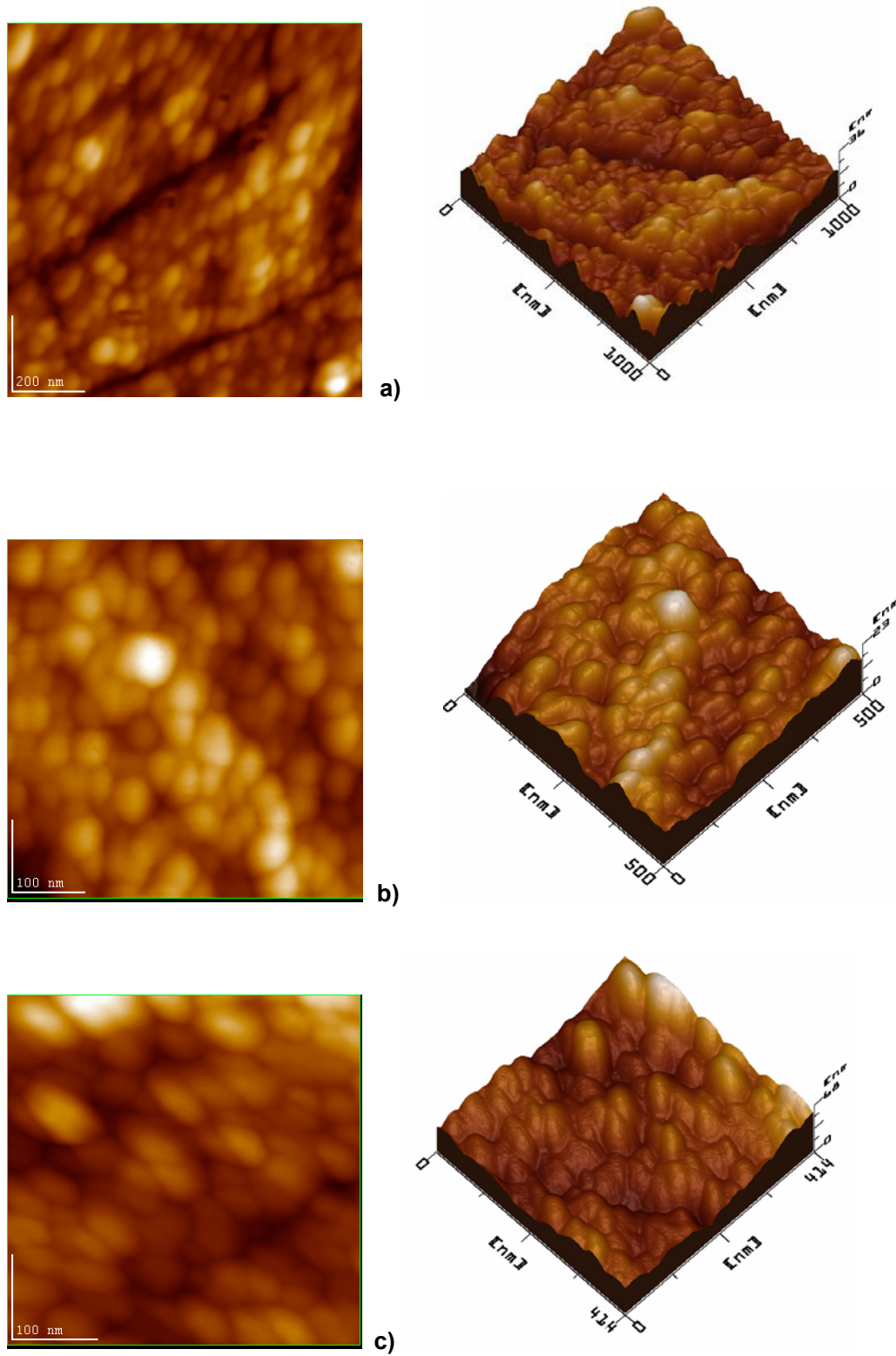


Figura 33a-c. Micrografías de MFA de películas de TaN sobre diferentes sustratos, a) acero AISI 1018, b) acero AISI M2, c) acero AISI 304

5.4. Ensayos de corrosión.

5.4.1. Polarización potenciodinámica.

Las curvas de polarización potenciodinámica en solución de cloruros de los sistemas y sustratos se presentan en las figuras 34a-c, todos los sistemas mostraron una notable mejora en su comportamiento a la corrosión con respecto a la del sustrato, se observó que la forma tanto de las pendientes anódicas y catódicas en la curva son similares, aunque se presentó un corrimiento hacia valores menores de velocidad de corrosión ($i_{corr.}$) y el valor de potencial a circuito abierto (PCA) mostró un ennoblecimiento en todos los sustratos recubiertos, valores de PCA más positivos indican una menor actividad electroquímica y un cambio en la fuerza electromotriz del sistema por tanto existe una menor tendencia termodinámica a la corrosión.

La Tabla 4 enlista los valores obtenidos mediante extrapolación de Tafel y la porosidad del recubrimiento. Para el caso del acero 1018 el valor de $i_{corr.}$ fue de $20 \mu A/cm^2$, en tanto que para el sistema 1018TaN fue de $1.3 \mu A/cm^2$ es decir casi 15 veces menor, esto es muy importante tomando en consideración que el espesor de la película protectora es de 250 nm. El valor de $i_{corr.}$ en el sistema M2TaN fue 7 veces menor comparado con el sustrato y 4 veces menor para el caso del sistema 304 TaN. Existen diversos estudios sobre el comportamiento a la corrosión de recubrimientos cerámicos, los más comunes son para TiN, CrN y ZrN, por ejemplo Rocha y coautores (70), obtuvieron para un recubrimiento de TiN con espesores superiores a $2 \mu m$ depositados sobre acero AISI M2 valores de $i_{corr.}$ cercanos a $0.7 \mu A/cm^2$, los resultados obtenidos para el sistema M2TaN es de $2.2 \mu A/cm^2$, si bien es cierto es 3 veces mayor, el espesor en este caso es casi 10 veces menor (250 nm). Feng y coautores (71), realizaron un recubrimiento de $2.5 \mu m$ de CrN sobre acero AISI 304, el valor de $i_{corr.}$ fue de $0.62 \mu A/cm^2$ un valor superior al obtenido para el sistema 304TaN.

El TaN es un compuesto químicamente inerte, por tanto los valores de la resistencia a la polarización del sistema son debidos a la porción del sustrato en contacto con el electrolito, esto es ocasionado por imperfecciones en la película. Como se observa en la Tabla 4, todos los sistemas presentaron mayores valores de R_p con respecto al sustrato, el mecanismo de protección se da por la barrera que la película de TaN impone entre el sustrato y el electrolito. El sistema 1018TaN mostró una notable mejoría en este valor lo que se vio reflejado en el valor de la porosidad.

Imperfecciones en el sustrato, baja adherencia del recubrimiento y porosidad entre otras, son condiciones que generan flujo del electrolito o iones a través del recubrimiento y su capacidad protectora se ve disminuida. La determinación de porosidades en los recubrimientos es complicada debido principalmente al tamaño de los defectos. Se han establecido fórmulas empíricas para la determinación de este parámetro en sistemas activos:

$$P = [R_{ps}(\text{sustrato}) / R_{pc}(\text{sistema})] \times 10^{-|\Delta E_{corr} / \beta_a|} \dots\dots\dots 44$$

donde P representa la porosidad del recubrimiento, R_{ps} la resistencia a la polarización del sustrato, R_{pc} la resistencia a la polarización del recubrimiento, ΔE_{corr} la diferencia entre los valores de potencial de corrosión del sustrato y recubrimiento y β_a la pendiente anódica del metal base (72-77). En las curvas 34a y 34b se muestra una tendencia activa, no se observa pasivación de la película, la gráfica 34c muestra zonas de pasivación y transpasivación indicando la formación de películas protectoras, la velocidad de corrosión en los aceros AISI 1018 y AISI M2 se vio sensiblemente reducida .

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

Especimen	PCA (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Porosidad P .
1018	-628.1	20	0.34	NA
1018 TaN	-591.3	1.3	35.1	0.0064
M2	-630.5	17.1	0.36	NA
M2 TaN	-562	2.2	1.8	0.0954
304	-192.1	0.683	53.3	NA
304 TaN	-177.5	0.177	232.5	NA

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos en base a las curvas de polarización.

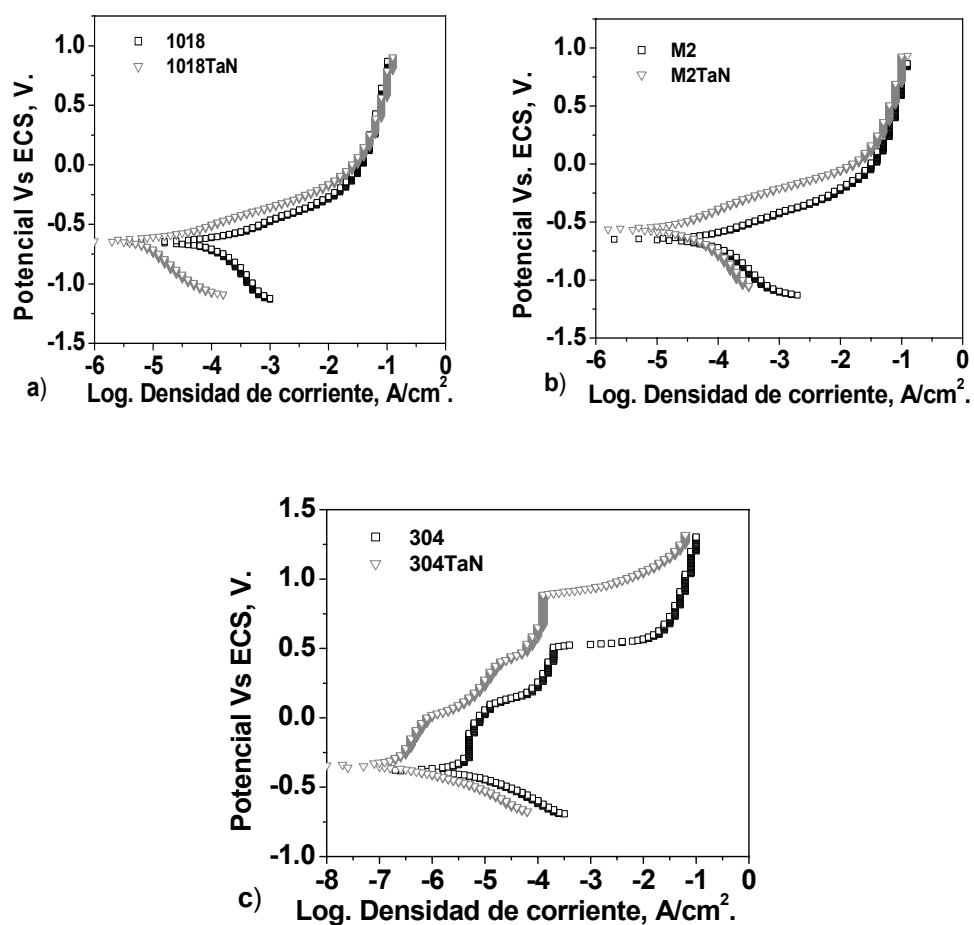


Figura 34a-c. Curvas de polarización después de 2 horas de inmersión en el electrolito
a) acero 1018, b) M2, c) 304.

5.4.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

5.4.2.1. Estudio de los sustratos.

A través de la técnica de EIE se obtiene mayor información mecanística sobre los procesos de corrosión, es posible detectar formación y relajación de películas protectoras en el caso de los sustratos así como la identificación de procesos de transporte. Así por ejemplo, en un recubrimiento perfecto, sin porosidades ni delaminación, el diagrama de Nyquist mostraría una línea paralela al eje de $|Z|$ un ángulo de 90° en el diagrama de fase (figura 17a) y una línea con pendiente negativa en el espectro de Bode (76).

Se estudió el comportamiento a la corrosión de los sustratos mediante la técnica de EIE, a través de estos ensayos se determinaron los procesos mecanísticos para cada uno de los sustratos. En la figura 35a se muestra el espectro de fase para el acero 1018 en los periodos de 1 y 72 horas de inmersión, se observaron pocos cambios en las propiedades dieléctricas del material, como puede determinarse por la poca o nula disminución del valor de θ así como en los valores de $|Z|$, se presentó un solo punto de relajación, el cual se identificó con un proceso de transferencia de carga, la figura 35b presenta el espectro de Nyquist para el mismo sustrato, se observó la presencia de un solo semicírculo con cierta deformación, el acero no formó películas protectoras y se presentó un fenómeno de disolución continua. En la figura 36a se observa el espectro de Bode y fase para el acero M2, después de una hora de inmersión en el electrolito el diagrama de fase presenta un solo tiempo de relajación a ω medias (10^0 - 10^{-1}) con un θ de aproximadamente 50° , el gráfico de Bode presentó una sola respuesta capacitiva, a través del tiempo se observó un corrimiento hacia menores valores de ω y un ángulo de más de 60° , en la figura 36b se presenta el espectro de Nyquist, se observó un semicírculo tras una hora de inmersión, conforme se incrementó el periodo de inmersión se hizo evidente la formación de un segundo semicírculo en las zonas de baja ω atribuible a la

formación de una capa superficial con baja capacidad protectora y se observó una tendencia difusiva por la inclinación de la curva a altos valores de ω , el acero M2 presentó dos tiempos de relajación debido a la formación de películas semiprotectoras producto probablemente de la formación de óxidos protectores derivado de los aleantes del acero. En la figura 37a se presentan los espectros de Bode y fase del acero 304, después de una hora de inmersión se observó un punto de relajación con rompimiento y la posterior formación de un capacitor con bajas propiedades dieléctricas, conforme se incrementa el tiempo se observó una estabilidad en el capacitor debido a la formación de óxidos protectores, en la figura 37b se muestra en el comportamiento difusivo de las películas protectoras.

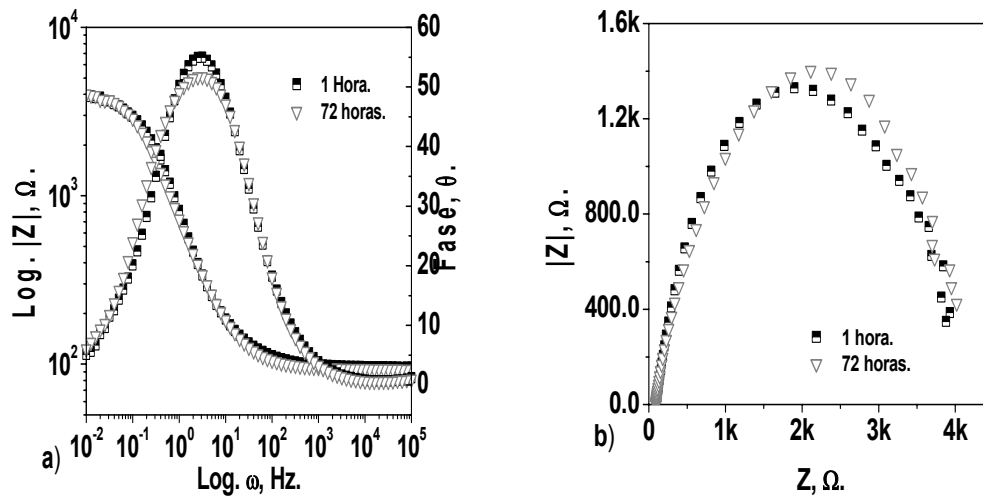


Figura 35a-b. Espectros de impedancia para el acero AISI 1018, a) Bode y fase, b) Nyquist.

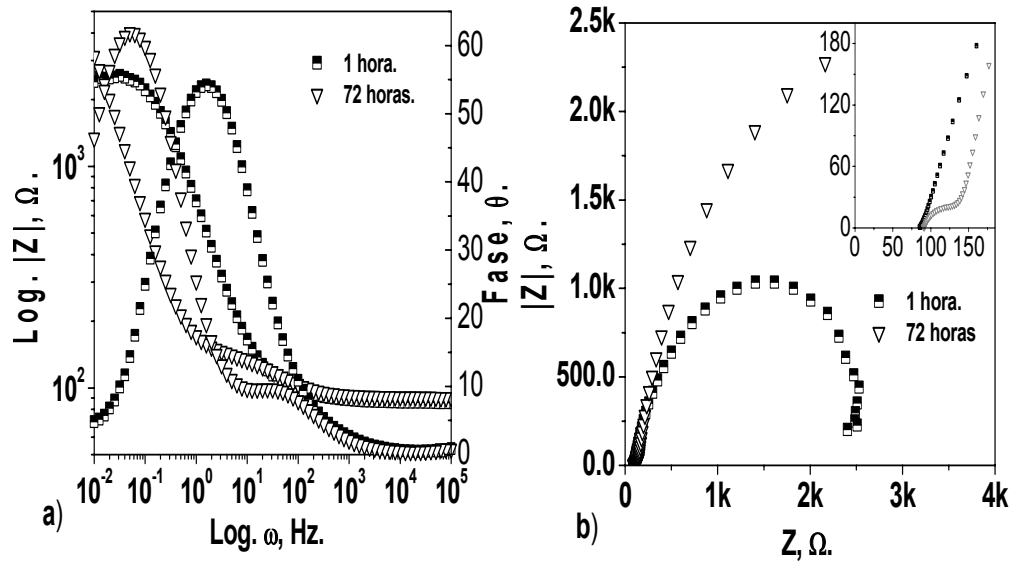


Figura 36a-b. Espectros de impedancia para el acero AISI M2, a) Bode y fase, b) Nyquist.

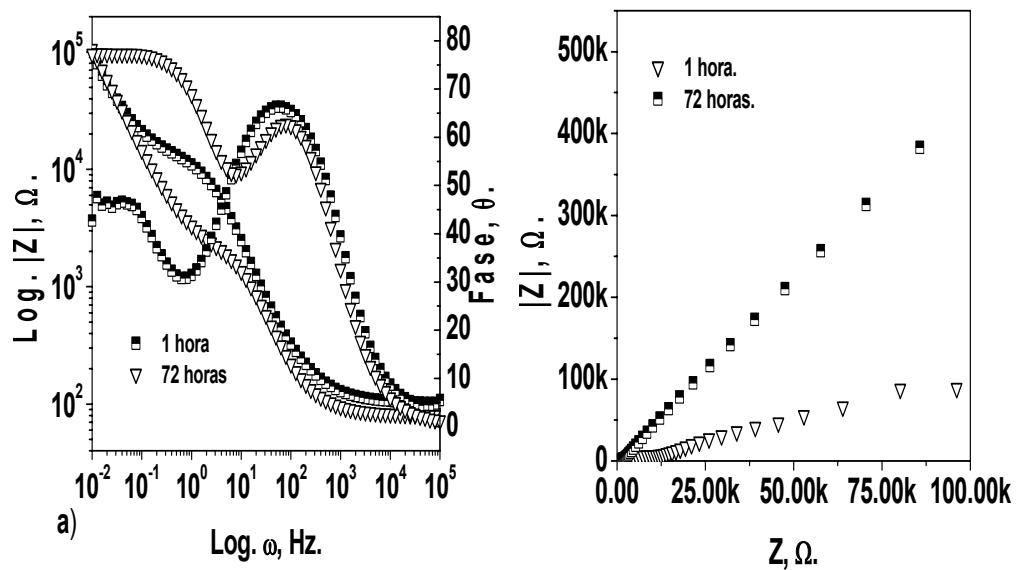


Figura 37a-b. Espectros de impedancia para el acero AISI 304, a) Bode y fase, b) Nyquist.

5.4.2.2. Ensayos de corrosión de las películas de TaN.

En la figura 38a se muestra el espectro comparativo de Nyquist para el acero 1018 y el sistema 1018TaN, es notable la mejora en las propiedades resistivas y capacitivas del sistema 1018TaN con respecto al sustrato, un mayor diámetro del semicírculo que se muestra en el espectro de Nyquist es indicativo de mayores valores de resistencia a la transferencia

de carga, por lo tanto el proceso de disolución se vio disminuido favorablemente. Se observó la formación de semicírculos durante los periodos de inmersión indicando un proceso de transferencia de carga, para el caso del sistema 1018TaN se notó una sensible disminución en los valores de Z y $|Z|$ después de 72 horas de inmersión, en el espectro de Bode, (figura 38b) se identifica un comportamiento resistivo típico de un proceso de transferencia de carga o disolución a altas y bajas frecuencias, se aprecia como el ángulo de fase (figura 38c) disminuyó poco conforme aumentó el tiempo de inmersión. Este cambio en el valor de θ indica penetración del electrolito a través de porosidades. Se ha reportado que el flujo de electrolito a través de las porosidades (algo típico en los recubrimientos por plasma) origina que la concentración de iones Cl^- incremente la conductividad de la solución acelerándose el proceso de corrosión debido a la relación de área cátodo-ánodo (77).

En un análisis comparativo (figura 38d) en el gráfico de Bode se apreció una notable mejora de casi un orden de magnitud en los valores de $|Z|$ así como en los de $R_{pol.}$ del sistema 1018TaN con respecto al sustrato, se conservó el mecanismo de transferencia de carga a una velocidad de disolución significativamente menor. Los productos de corrosión del acero 1018 son hidróxidos no protectores que no contribuyen en la formación de un segundo tiempo de relajación o una respuesta de difusión semiinfinita.

La figura 39a presenta el gráfico de Nyquist para el sistema M2TaN, se observaron similitudes en forma con respecto al mismo gráfico del acero M2, dos procesos de relajación aunque a valores de Z y $|Z|$ superiores, en la figura 39b se muestra un acercamiento a la zona de bajas ω , se notó un incremento en la respuesta resistiva y capacitiva para el sistema M2TaN con respecto al sustrato por tanto se vio una mayor resistencia a la penetración del electrolito a través de la película protectora. Se observaron dos procesos de relajación en el espectro de fase (39c). A altas frecuencias se representan las propiedades dieléctricas del recubrimiento, el comportamiento de la interfase sustrato/electrolito (doble capa) se observa a bajas frecuencias (74).

La tendencia de los puntos de relajación hacia más bajos valores de ω y θ reflejan una disminución de las propiedades dieléctricas debido a la interconexión de la interfase con el electrolito.

En el gráfico 39d se muestra el análisis comparativo del sistema M2TaN presentando notables mejoras en las propiedades dieléctricas a mayores valores de ω y θ y dos puntos de relajación. Se aprecia en la figura 39d un aumento significativo en el valor de θ , después de una hora de inmersión en el electrolito el capacitor que se formó (este se indica por el máximo en el espectro de fase) es más estable en un mayor rango de frecuencias. Finalmente, la figura 40a-c muestra el comportamiento del sistema 304TaN el gráfico de fase (40a) mostró un proceso de difusión semiinfinita con una notable respuesta capacitiva cercana a 90° . El acero 304 (40b) presentó dos puntos de relajación durante el periodo de inmersión con una elevada capacidad de la doble capa debido a la poca actividad de la capa pasiva del acero 304. En el comparativo de Bode (40c) se observó un notable incremento en la respuesta capacitiva con respecto al acero sin película de TaN, en el acero 304 se presentó la formación de dos capacitores, el formado a altos valores de ω pierde sus propiedades debido a la penetración de electrolito, a bajos valores se observa un capacitor con mejores propiedades atribuibles a la doble capa. Se detectó el cambio de un proceso de dos tiempos (304) a uno de un proceso capacitivo para el sistema 304TaN motivados por una mayor capacidad protectora de los productos de corrosión y las propiedades dieléctricas del TaN (78-79).

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

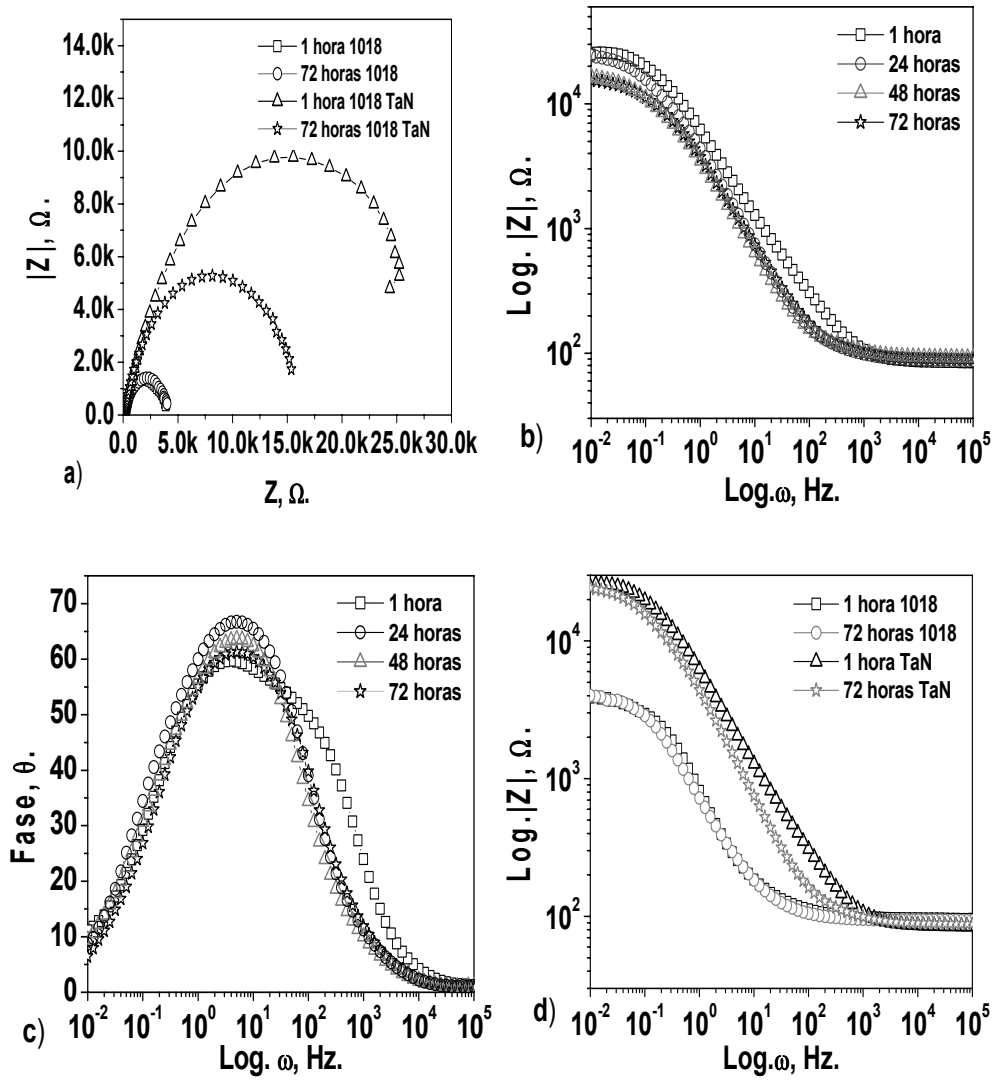


Figura 38a-d. Espectros de impedancia, a) comparativo de Nyquist, b) Bode 1018TaN, c) fase 1018TaN y d) espectro comparativo de Bode.

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

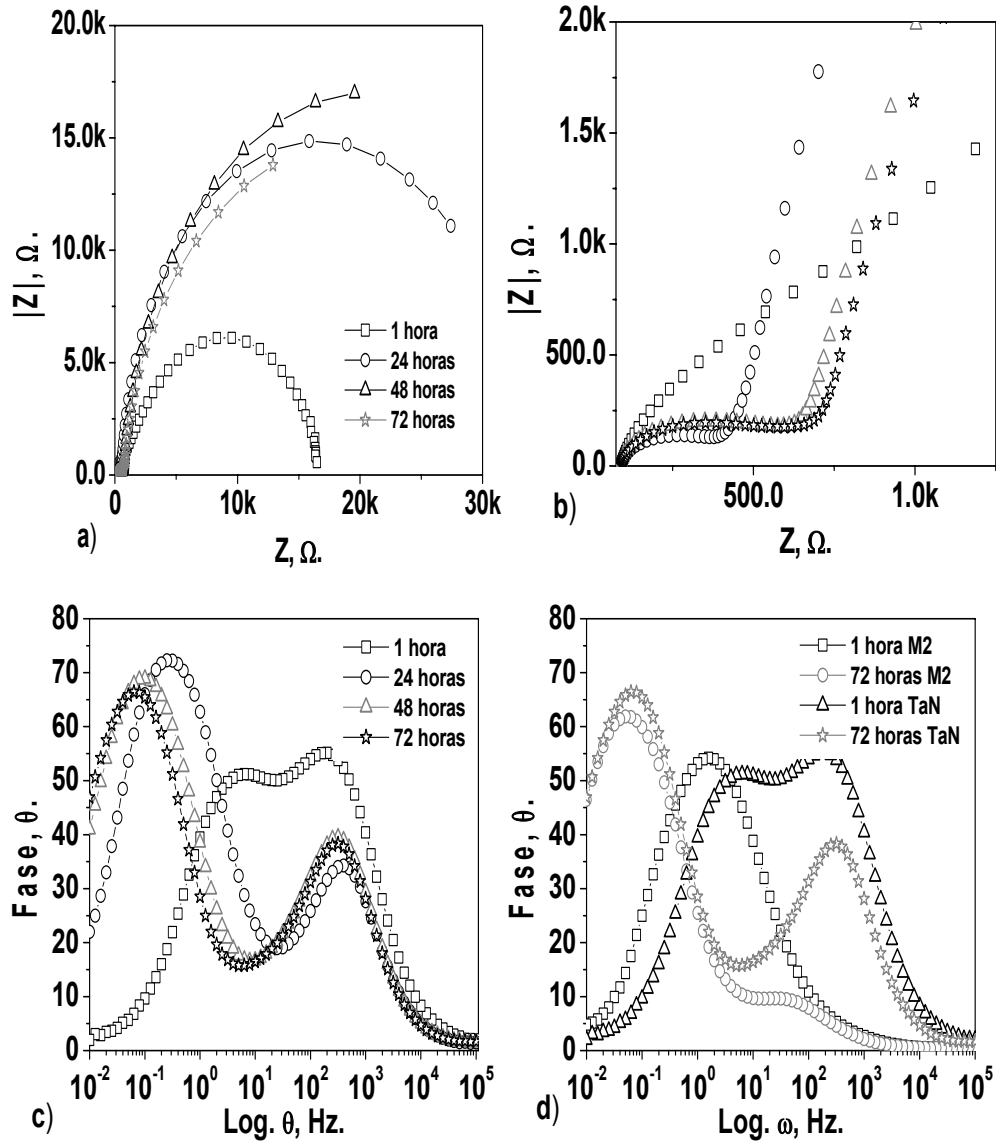


Figura 39a-d. Espectros de impedancia, Nyquist M2 TaN, b) Nyquist primer tiempo de relajación M2TaN, c) fase M2 TaN y d) espectro comparativo de fase.

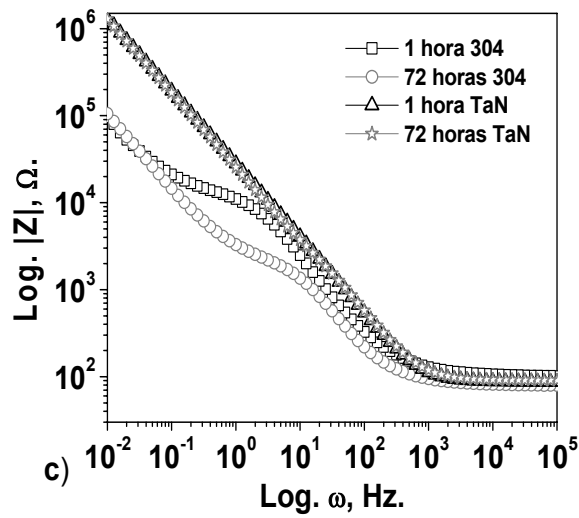
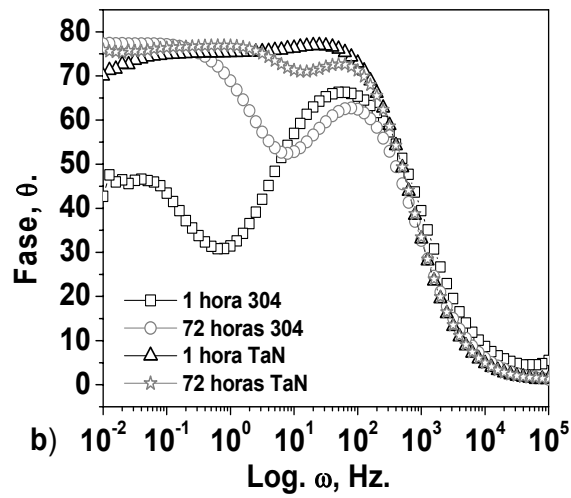
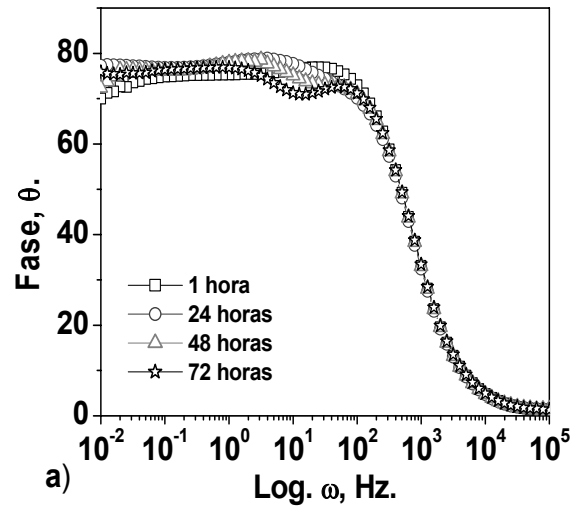


Figura 40a-c. Espectros de impedancia, fase 304 TaN, b) comparativo de fase 304TaN, c) comparativo de Bode.

5.4.2.3. Evaluación mediante circuitos equivalentes.

Los espectros de impedancia se evaluaron mediante los circuitos equivalentes que se muestran en la figura 41a-c; en la figura 41a se muestra un circuito que representa un mecanismo de transferencia de carga, los elementos capacitivos se reemplazaron por elementos de fase constante Q , el valor de la impedancia está dado por $Z_Q = Z_0(j\omega)^{-n}$, donde Z_Q es la impedancia ajustada y n el poder capacitivo, cuando $n = 1$, Q representa un capacitor ideal, para $0.5 < n < 1$, se trata de un capacitor con fugas de carga o masa y para $n=0.5$ se presenta una impedancia de Warburg con un proceso de difusión semiinfinita (17).

El circuito de la figura 41b representa el comportamiento de los sistemas con dos procesos de relajación, impedancias a altas frecuencias se representan por la parte paralela ($Q_{superficie}/R_{Poros}$) que corresponde al comportamiento dieléctrico del recubrimiento debido a la generación de zonas activas producto de la penetración de electrolito. A bajas frecuencias se observa un segundo tiempo que corresponde a las propiedades de la interfase sustrato/electrolito y que se representa por la combinación en paralelo de (Q_{Dc} y $R_{pol.}$) (78). Finalmente la figura 41c presenta una impedancia de Warburg que simula un proceso de difusión semiinfinita.

Los parámetros electroquímicos obtenidos a través de circuitos equivalentes (CE) se muestran en las Tablas 5a-c. En la Tabla 5a se observa una considerable mejora en los valores de Q del sistema 1018TaN con respecto al sustrato, después de una hora de inmersión en el electrolito se obtuvo una Q de $172.2 \mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$ para el acero 1018 en tanto que en el sistema 1018TaN este valor se vio reducido hasta $38.9 \mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$, esto es a menos de la cuarta parte. Menor valor de Q indica mejores propiedades dieléctricas. Después de una hora de inmersión el valor de R_{pol} se incremento más de 7 veces con respecto al valor del sustrato, aun después de 72 horas se conservaron mejoras en las propiedades. Es importante notar que se presento una disminución en el valor de la resistencia a la polarización conforme se incremento el periodo de inmersión, la penetración de electrolito a través del tiempo contribuye en el decremento de estos

valores, los productos de corrosión del acero 1018 empujan el recubrimiento causando su falla y delaminación.

En la Tabla 5b se muestran los datos para el sistema M2TaN en comparación con el acero M2, los valores de $Q_{superficie}$ y R_{poro} presentaron una drástica mejora indicando una mayor resistencia a la penetración del electrolito a través de los poros. Los valores de R_{pol} disminuyen con respecto al tiempo aunque conservan propiedades superiores a las del acero M2, los valores se vieron favorecidos por la reducción en el área activa que la película representa, así como por productos de corrosión. Finalmente en la Tabla 5c se muestra como la R_{pol} se vio notablemente mejorada en el sistema 304TaN luego de una hora de inmersión esta fue 10 veces mayor en el acero recubierto que en aquel sin recubrimiento, incluso después de 72 horas, este dato que representa la oposición del sistema de protección a que se den reacciones electroquímicas en su superficie, conservó valores superiores. Se observó la formación de una capa con buenas propiedades dieléctricas lo suficientemente compacta para retardar el flujo de electrolito a través de porosidades, esto se deduce de los valores de $W_{difusión}$. En las figuras 42a-c se presentan las gráficas obtenidas a través de simulación por CE, se observó una buena correlación entre los datos experimentales y simulados; la figura 42a presenta los resultados para el acero 1018 después de 72 horas de inmersión, la 42b y 42c para los sistemas M2TaN y 304TaN respectivamente después de 48 horas de inmersión.

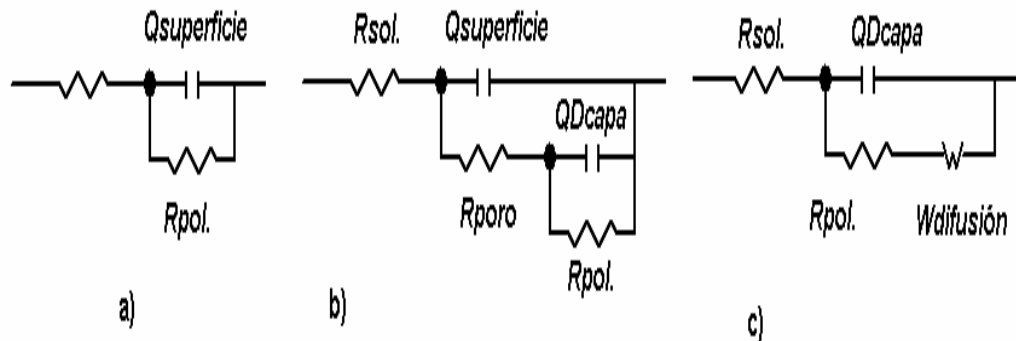


Figura 41a-c. Circuitos equivalentes de los sistemas electroquímicos para la simulación de los espectros de EIE, a) sistema de un tiempo de relajación (transferencia de carga), b) dos procesos de relajación (M2, M2TaN y 304), c) proceso de difusión semiinfinita.

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

	Tiempo de inmersión (hrs)	Q superficie ($\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$)	n	R pol. (Ωcm^2)
1018	1	172.2	0.776	3896
	24	220	0.749	4103
	48	207.9	0.748	4107
	72	215.3	0.739	4081
1018TaN	1	38.9	0.719	29760
	24	60.7	0.761	24880
	48	65.92	0.777	16750
	72	61.71	0.795	15900

a)

	Tiempo de inmersión (hrs)	Q superficie ($\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$)	n	R poro. (Ωcm^2)	Q Dcapa ($\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$)	n	R pol. (Ωcm^2)
M2	1	168.9	0.832	48.9	142.3	0.809	5781
	24	223.4	0.812	61.2	779.1	0.801	4432
	48	310.2	0.782	59.8	1584	0.881	3632
	72	412.3	0.729	62.5	2338	0.885	3025
M2TaN	1	5.2	0.862	1813	14.5	0.791	73350
	24	8.3	0.857	815	125.6	0.850	45143
	48	10.7	0.834	566.2	307.6	0.908	26490
	72	14.1	0.799	593.4	458.5	0.892	19430

b)

	Tiempo de inmersión (hrs)	Q superficie ($\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$)	n	R poro. (Ωcm^2)	Q Dcapa ($\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$)	n	R pol. ($M\Omega\text{cm}^2$)	W difusión $\text{cm}^2/(\text{s}\Omega)^2$
304	1	6	0.837	14680	59	0.781	0.130	
	24	11.43	0.859	4132	17.3	0.868	0.379	
	48	9.63	0.862	3791	15.9	0.877	0.424	
	72	8.43	0.862	3487	14.8	0.889	0.473	
304TaN	1	7.11	0.888				1.319	0.142
	24	7.85	0.876				1.409	0.236
	48	7.84	0.875				1.234	0.287
	72	7.93	0.852				1.119	0.821

c)

Tabla 5a-c. Parámetros electroquímicos obtenidos por circuitos equivalentes.

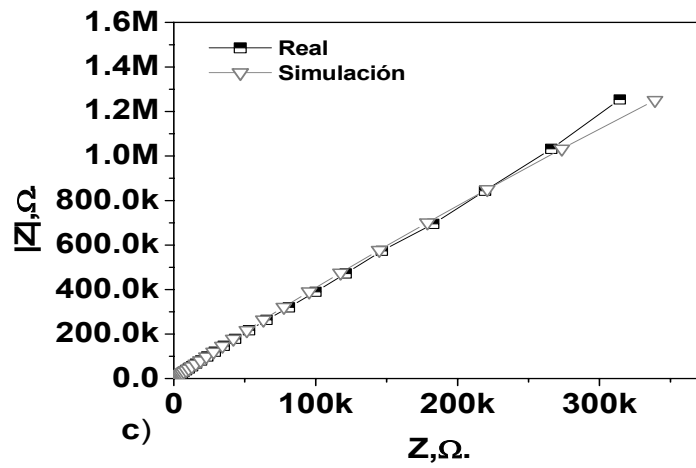
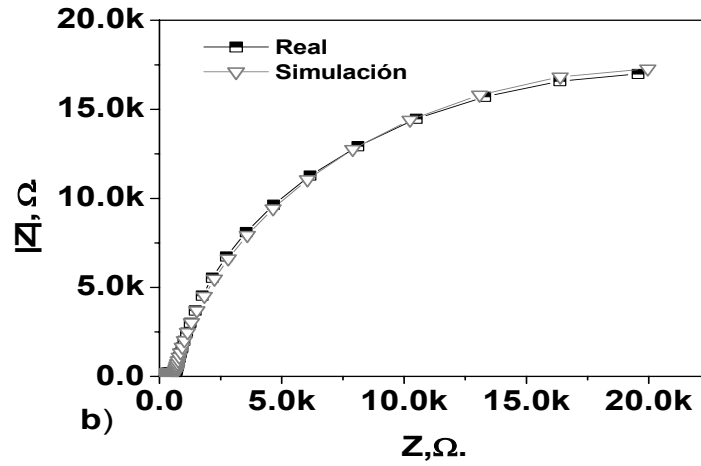
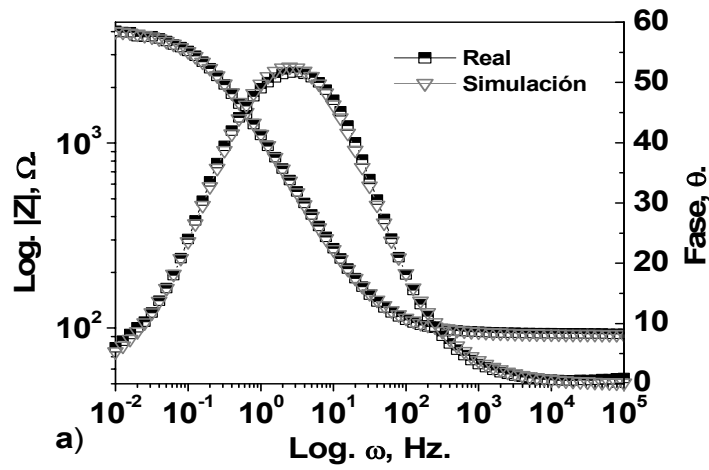


Figura 42a-c. Gráficas obtenidas a través de simulación por CE, a) acero 1018 después de 72 horas de inmersión, b) M2TaN después de 48 horas, c) 304TaN después de 48 horas.

5.4.3. Voltametría cíclica.

En el ensayo de de voltametría cíclica (VC) se mide la corriente en función del potencial, éste es aplicado en forma lineal al electrodo de trabajo. A través de las gráficas se identifican la electroactividad de la superficie del electrodo así como la estabilidad del par REDOX. En las figuras 43a-c se muestran los ciclovoltagramas para los sistemas 1018TaN (figura 43a), M2TaN (figura 43b) y 304TaN (figura 43c), en ninguno de estos casos se observó estabilidad del par REDOX. En la ciclovoltametría del sistema 1018TaN se observó una ventana de potencial desde -1 a -0.567V (zona catódica) donde no se presenta actividad, conforme el potencial se ennoblesce se genera el pico de oxidación o corrientes positivas (2.291mA) el ancho del pico es debido al rompimiento de la película, ya que inclusive en el retorno a potenciales catódicos se siguió presentando oxidación, además el proceso de oxidación se da desde potenciales de -0.567V hasta 18.23mV por lo que no se presentó ningún proceso de pasivación. Se observó un pico de reducción en la zona de -1.089V y -329.3mA de una menor magnitud con respecto al de oxidación, esto indica que no se trata de un proceso reversible. En la figura 43b se presenta la ciclovoltametría para el sistema M2TaN no se observó pico de oxidación ni una evidente ventana de potencial, el pico de oxidación se inició en la zona cercana a -0.3V (más noble que para el sistema 1018TaN) y se extendió hasta 0.1V es decir mostró un rango de potencial menor que en el caso del sistema anterior. Para el sistema 304TaN (figura 43c) se observó una oxidación de la superficie en el intervalo de potencial de 0.439 a 0.421V, éste fue muy pequeño indicando que los productos de corrosión generados se depositaron en la superficie y permanecieron en ella observándose un proceso de pasivación, se identificó una amplia ventana de potencial (-1.137 a 0.439V), sin embargo el ancho del pico indica que se trata de un proceso autocatalítico típico de un proceso que presenta picaduras lo cual es normal en sistemas pasivos.

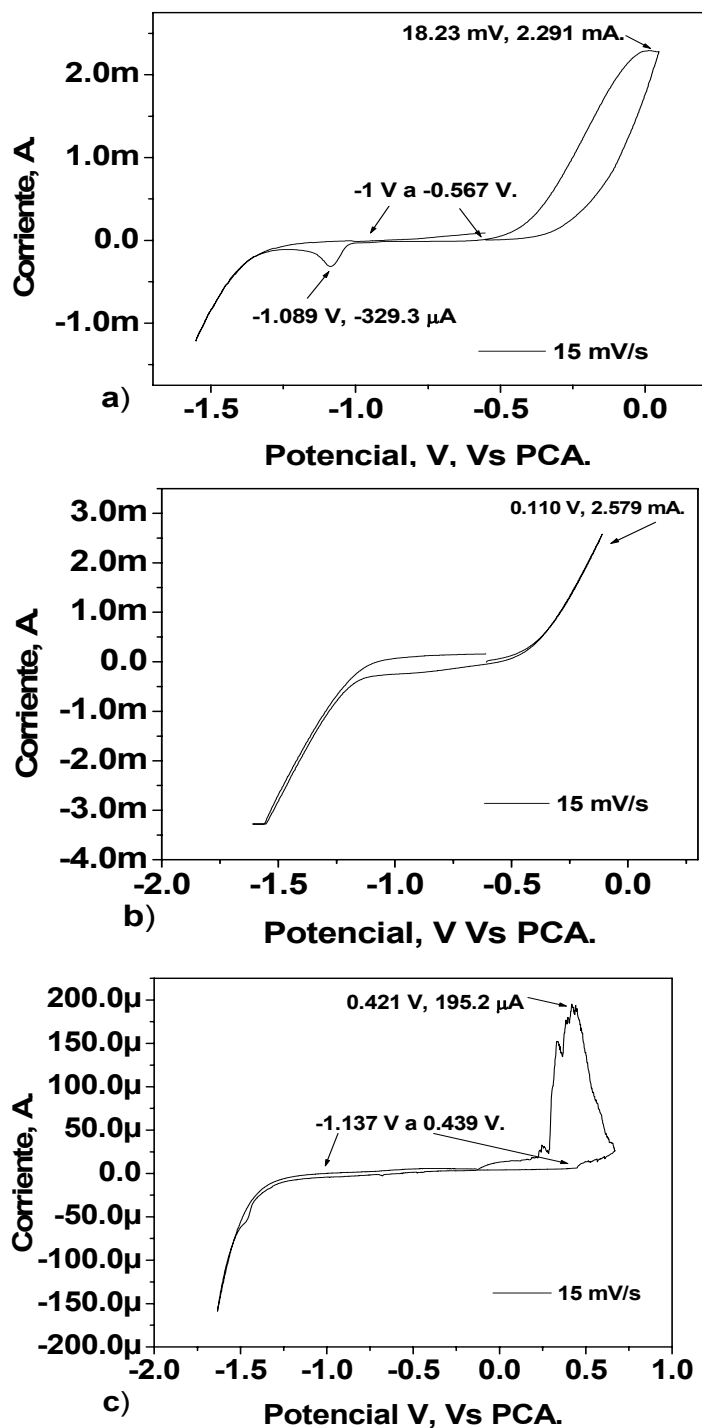


Figura 43a-c. Ciclovoltametrías de los sistemas después de 2 horas de inmersión en el electrolito a una velocidad de barrido de 15mV/s, a) sistema 1018TaN, b) sistema M2TaN, c) sistema 304TaN.

5.5. Análisis de superficies corroídas.

5.5.1. Microscopia óptica y análisis de imagen.

Las micrografías de las figuras 44a-b muestran la superficie del acero 1018 después de 72 horas de inmersión en el electrolito, se observó (figura 44a) la formación de cráteres en la superficie debido al desprendimiento de los productos de corrosión (figura 44b) y en general una superficie con severos daños por corrosión, en las figuras 45a-b se presentan las micrografías y el análisis topográfico del sistema 1018TaN en las mismas condiciones de ensayo de corrosión, se identificó un proceso de delaminación y desprendimiento del recubrimiento originado por la evolución de productos solubles de corrosión del acero 1018. El daño en general fue significativamente menor que en los ensayos al sustrato.

En las micrografías de las figuras 46a-b se observa la superficie del acero 304 después del ensayo de PPD tras dos horas de inmersión en el electrolito, fue notable la formación de picaduras de gran tamaño siendo esta una de las formas de corrosión más dañinas. En las figuras 47a-b se muestra la superficie del sistema 304TaN en las mismas condiciones de ensayo de corrosión que la anterior, se presentó un fenómeno de corrosión menos drástico con mejoras notables en la profundidad y tamaño de las picaduras, esto indica la capacidad de esta película para proteger al acero inoxidable.

Las figuras 48a-b presenta la micrografía (figura 48a) y el análisis topográfico (figura 48b) del acero M2 del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, se observó un severo daño de la superficie con la formación de cráteres. En las figuras 49a-b se muestra el estudio del sistema M2TaN tras las mismas condiciones de prueba, se notó una clara mejoría en las condiciones de la superficie con respecto al sustrato, si bien se presentó la formación de picaduras, éstas son de tamaño más reducido, se notó el crecimiento de un gran número de las mismas como consecuencia del crecimiento de poros que fue evidente durante los ensayos de EIE.

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

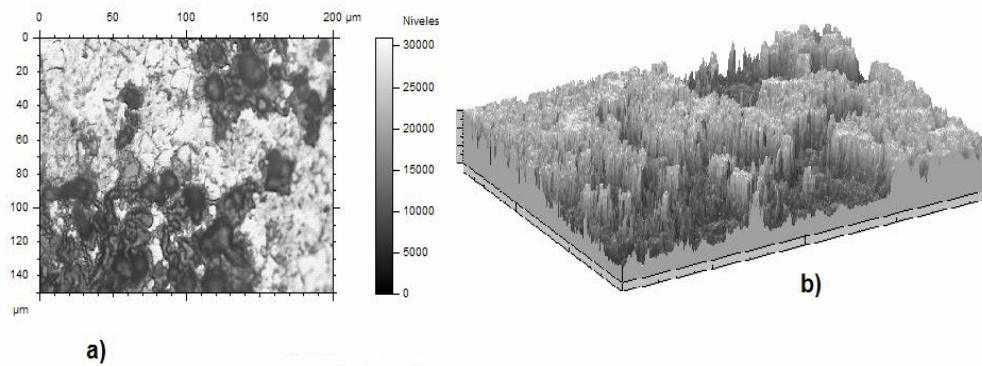


Figura 44a-b. Micrografía del acero 1018 después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.

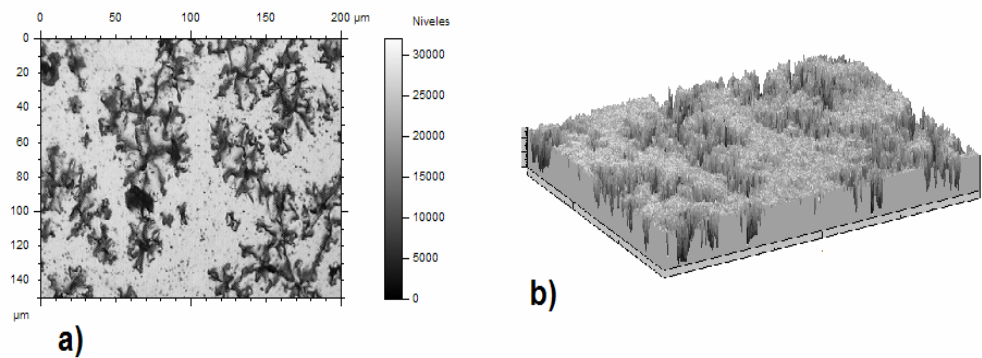


Figura 45a-b. Micrografía del sistema 1018TaN después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.

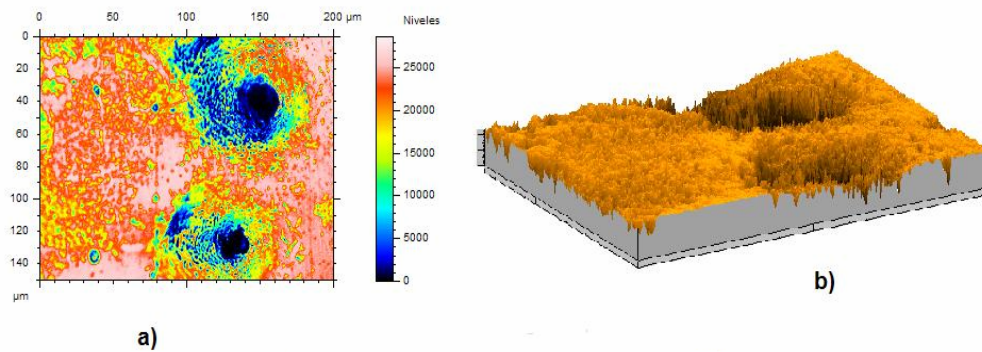


Figura 46a-b. Micrografía del acero 304 después del ensayo de PPD tras 2 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

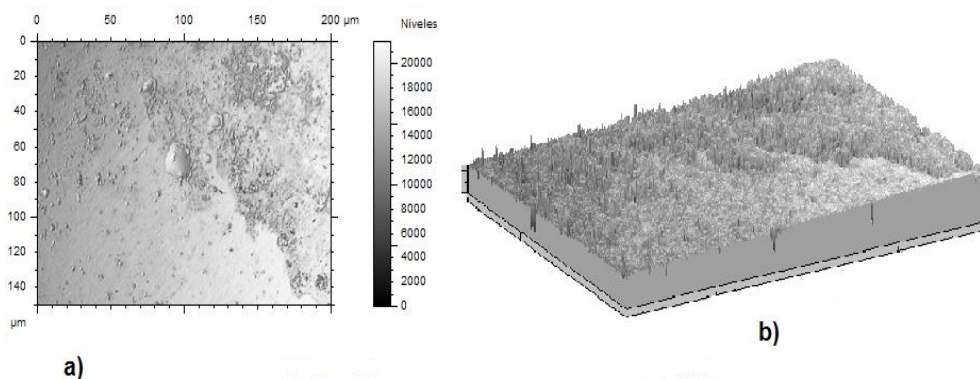


Figura 47a-b. Micrografía del sistema 304TaN después del ensayo de PPD tras 2 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.

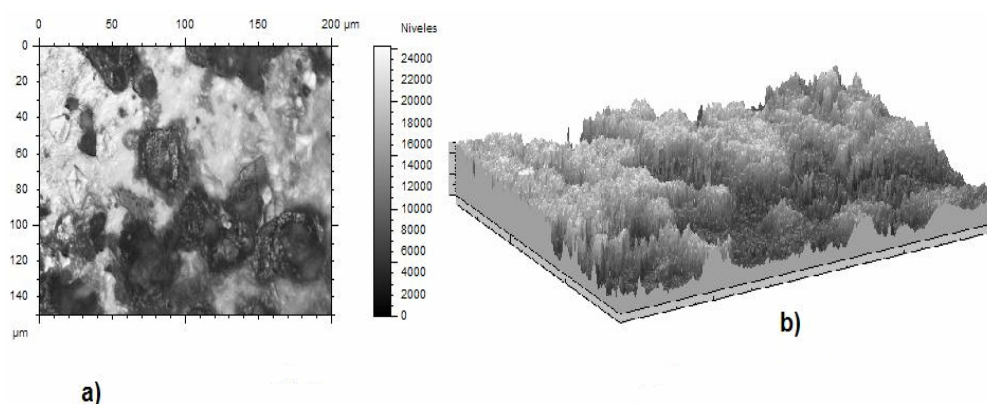


Figura 48a-b. Micrografía del acero M2 después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.

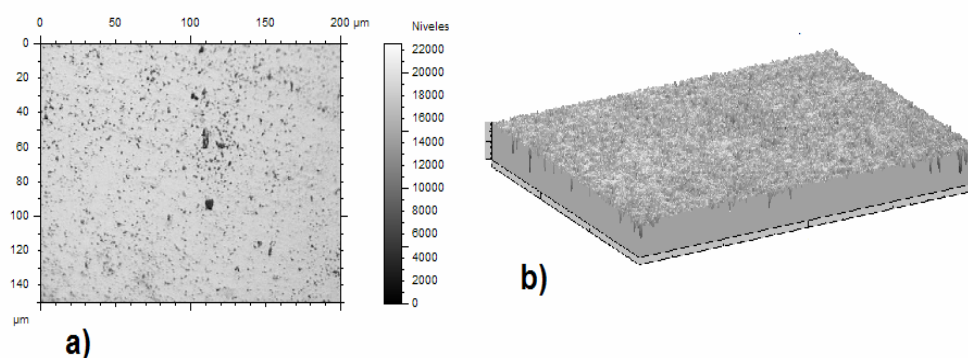


Figura 49a-b. Micrografía del sistema M2TaN después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.

5.5.2. Microscopia electrónica de barrido y de fuerza atómica.

Posterior al estudio de EIE se realizó un análisis de MEB para observar la morfología y fallas de las películas debidas la proceso de corrosión, la figura 50a corresponde al sistema 1018TaN donde se observó un proceso de delaminación ocasionada por la penetración de electrolito y la generación de productos de corrosión solubles que fracturaron la película de TaN, en las figuras 50b y 50c se muestran un proceso de falla menos destructivo de la película motivado por la disolución a través de las porosidades y no se presentaron daños severos de delaminación. Si bien, se presentan zonas con daño, aquellas áreas donde el recubrimiento no sufrió daño estructural son amplias.

La MFA es empleada en el estudio de fenómenos de corrosión para caracterizar tanto películas pasivas como picaduras y formación de cúmulos de productos de corrosión (57). En las figuras 51a-b se presenta el estudio mediante MFA del acero 1018 sometido al ensayo de EIE, se observa un severo daño con alturas que superan los 7 μm , en el análisis topográfico se notó la presencia de amplias zonas dañadas lo que indicó la poca resistencia de este acero en presencia de un electrolito con cloruros, en las figuras 52a-b se muestra el mismo estudio para el acero M2, el daño de igual manera es notable, las alturas de las zonas más dañadas superan los 6 μm y en general como la muestra el estudio topográfico en tres dimensiones (figura 52b) el daño es severo. En la figura 53a-b se presenta la micrografía de la superficie después del ensayo de EIE en el sistema 304TaN; se muestra la formación de cúmulos de productos de corrosión, el daño en la película es menos severo con alturas menores a 250 nm. El estudio del sistema 1018TaN se muestra en la micrográficas de las figuras 54a-b, la mejora con respecto al acero 1018 es notable, se observó la formación de pequeños cúmulos que no superan los 100nm de diámetro, es difícil conocer si se trata de productos de corrosión o bien de productos del deposito de TaN.

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

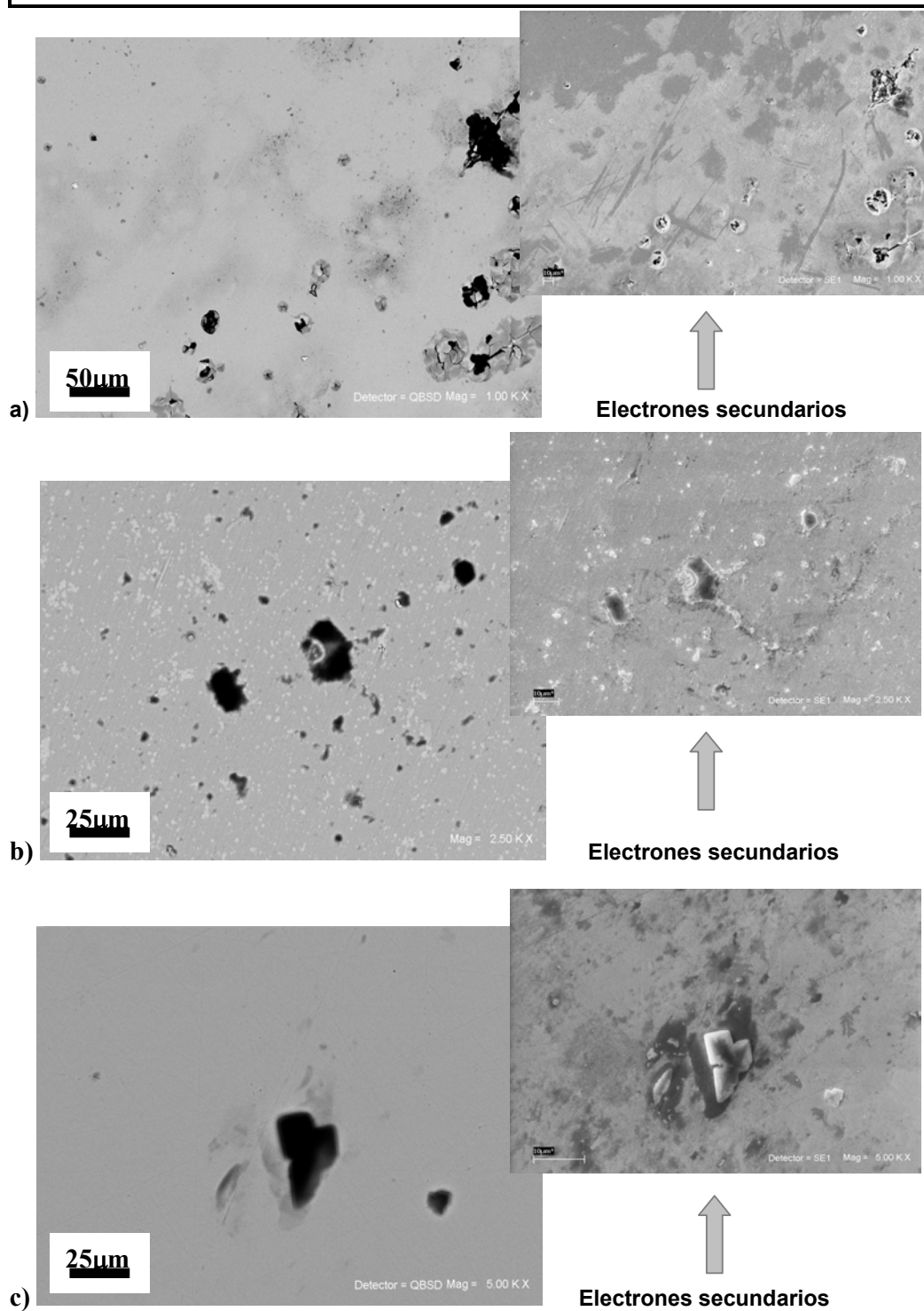


Figura 50a-c. Micrografías por MEB de los sistemas después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) sistema 1018TaN, b) M2TaN, c) 304TaN.

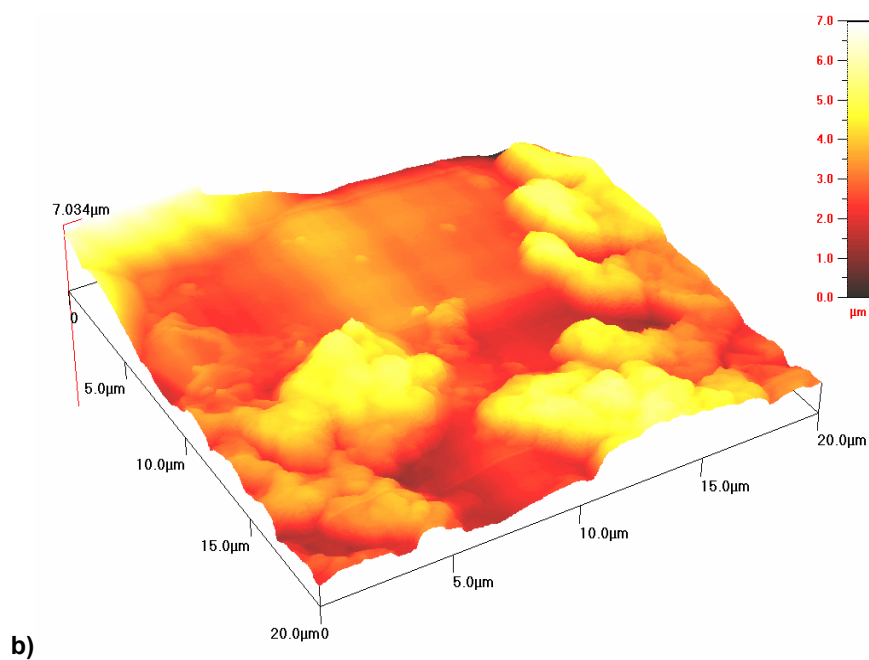
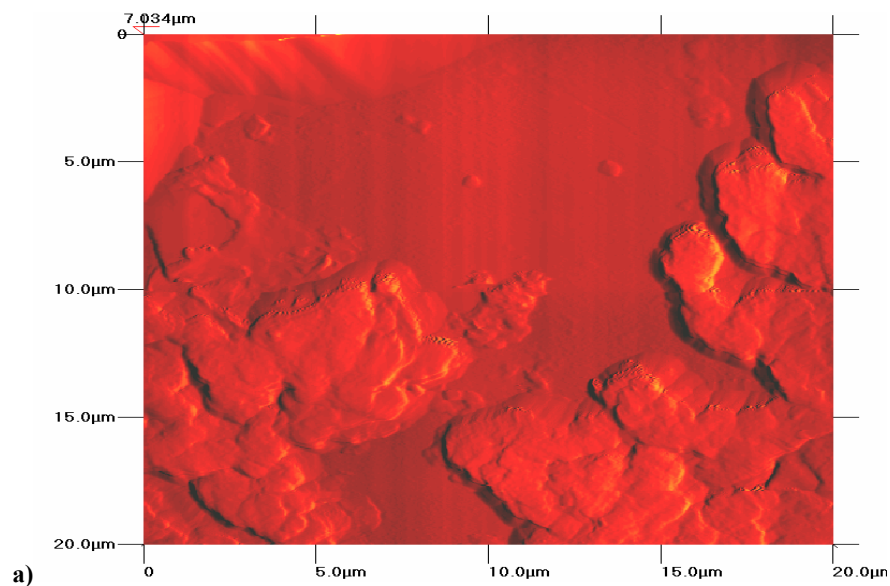


Figura 51a-b. Micrografía por MFA del acero 1018 después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis en tres dimensiones.

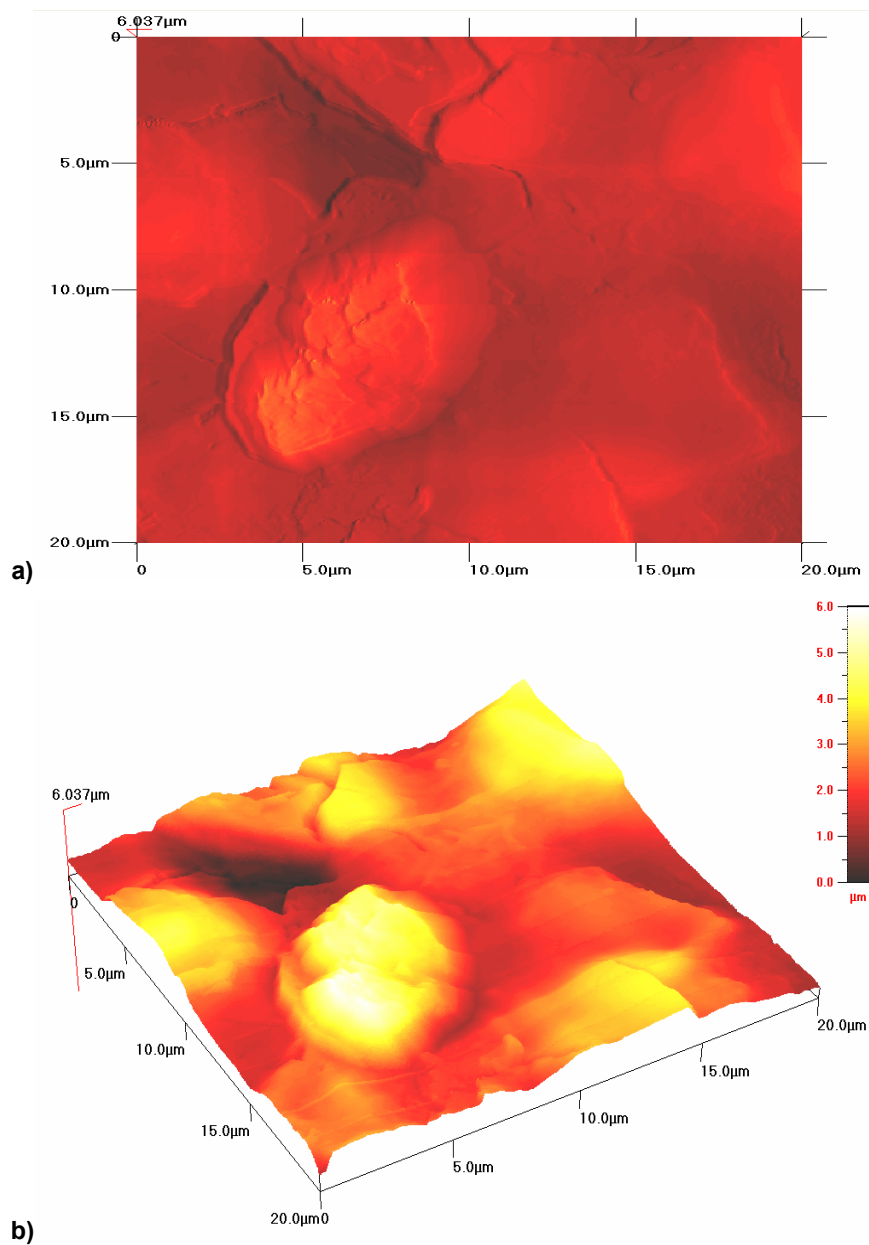


Figura 52a-b. Micrografía por MFA del acero M2 después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis en tres dimensiones.

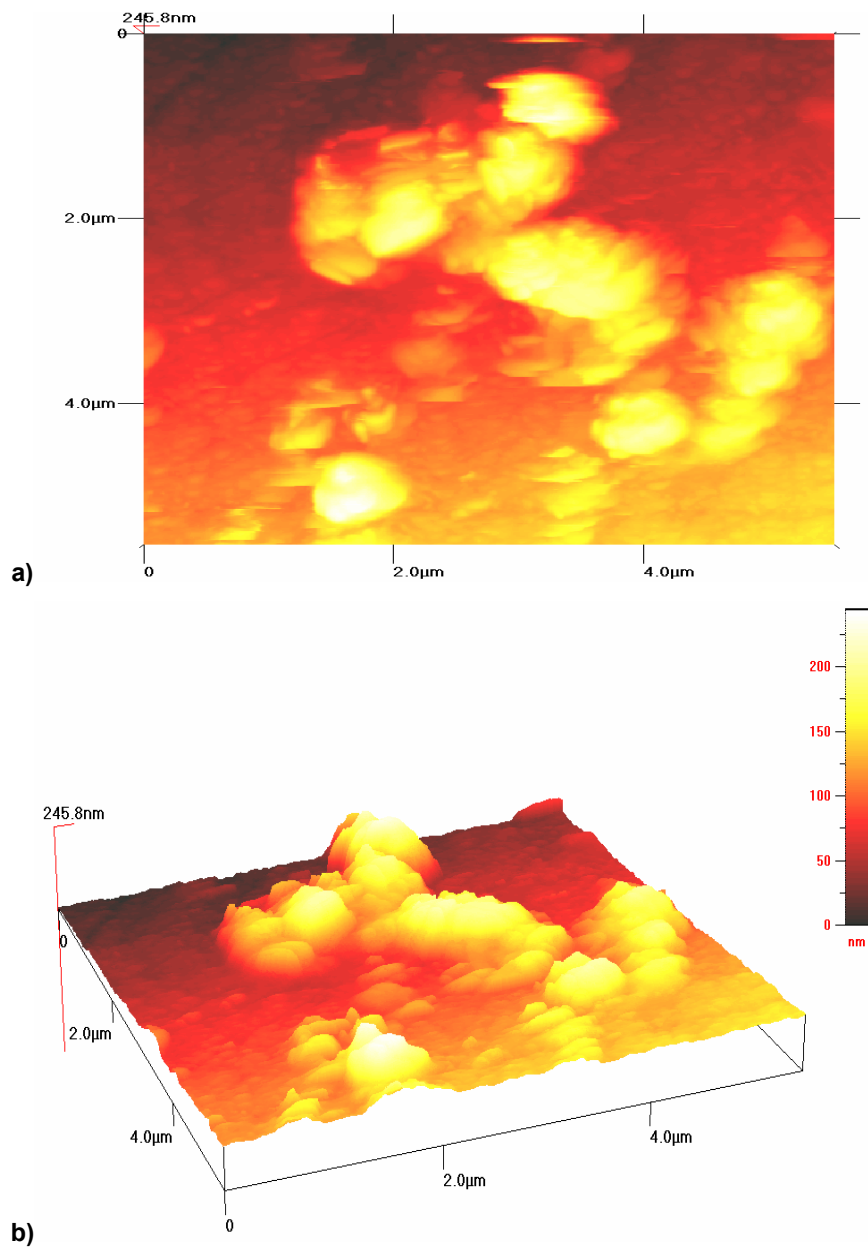


Figura 53a-b. Micrografía por MFA del sistema 304TaN después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis en tres dimensiones.

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

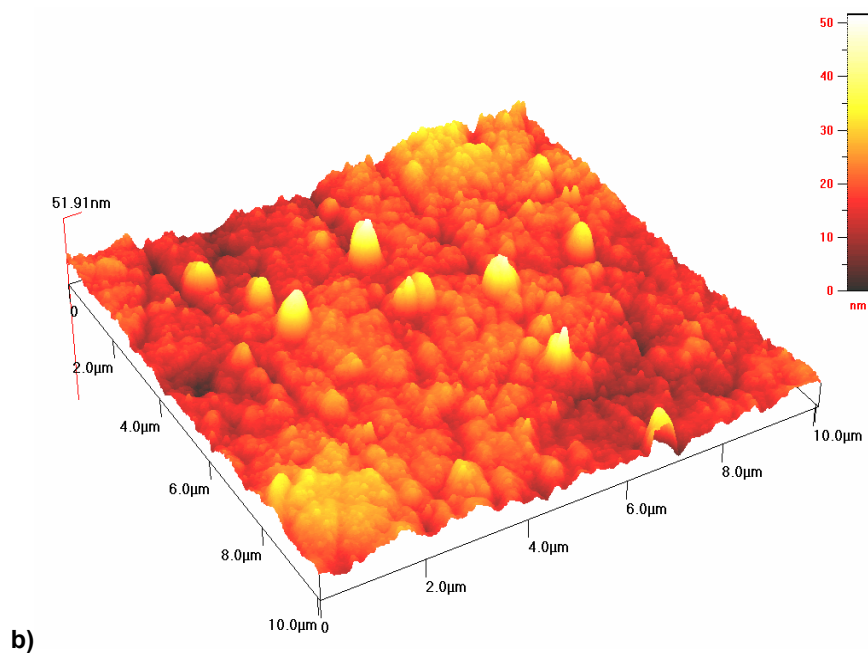
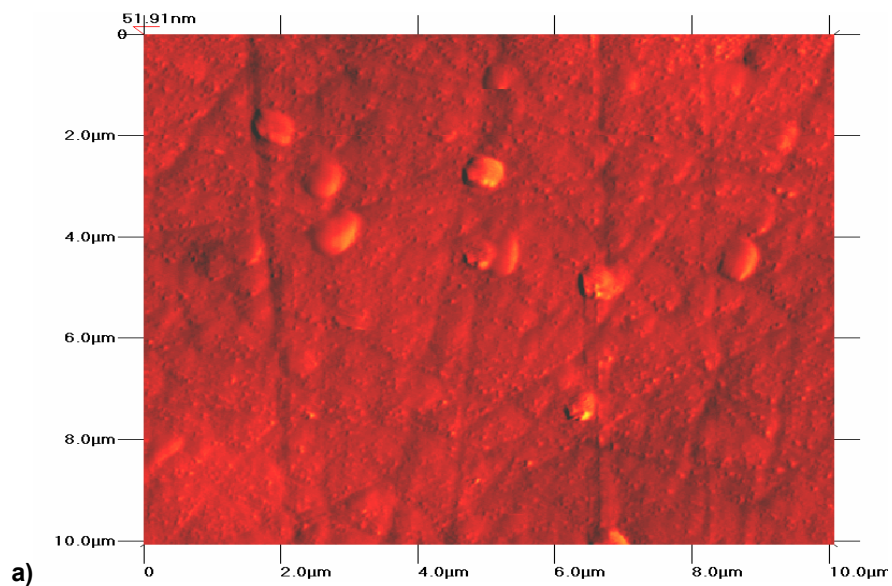


Figura 54a-b. Micrografía por MFA del sistema 1018TaN después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis en tres dimensiones.

5.5.3. Estudio de los productos de corrosión.

Se realizó un análisis cualitativo tanto de las zonas dañadas (delaminación, picaduras, etc.) como de aquellas donde se observó una película más íntegra con el objetivo de obtener información elemental de los procesos corrosivos.

En las figuras 55a-b se presenta el análisis para el sistema 1018TaN en la figura 55a se observa el análisis en la zona con delaminación, se notó la presencia de Ta, Cl, Fe, así como C y O, en la Tabla 7 se muestran los porcentajes en peso de los elementos presentes, los porcentajes de Fe, O y Cl son mayores en las zonas con delaminación debido a que se tomaron lecturas del sustrato, el porcentaje de Ta fue sólo un poco mayor a 12%, la combinación de Fe, O y Cl puede dar lugar a la formación de óxidos, cloruros e hidróxidos ferrosos y férricos, en la zona con un menor daño (figura 55b) si bien es cierto se presentan los mismos elementos, la Tabla 6 muestra que los porcentajes son por mucho distintos, se observó una notable disminución en los porcentajes de Fe, O y Cl así como un incremento en los valores de Ta, lo cual indicó una película más estable aun después de 72 de exposición en el electrolito. En las figuras 56a-b se muestran los resultados para el sistema 304TaN, aquí se encontraron elementos como Cr y Ni que pueden originar la formación de óxidos protectores lo suficientemente compactos para originar capas pasivas, esto habla de la evolución de estos elementos a través de irregularidades hacia la superficie, en el caso del sistema M2TaN (figura 57a-b) se presentaron elementos aleantes como Cr y V tanto en las zonas con o sin picaduras que al combinarse con el oxígeno pueden generar productos con cierta capacidad protectora (80) lo que puede ser la razón por la cual se generó un segundo tiempo en el análisis por EIE.

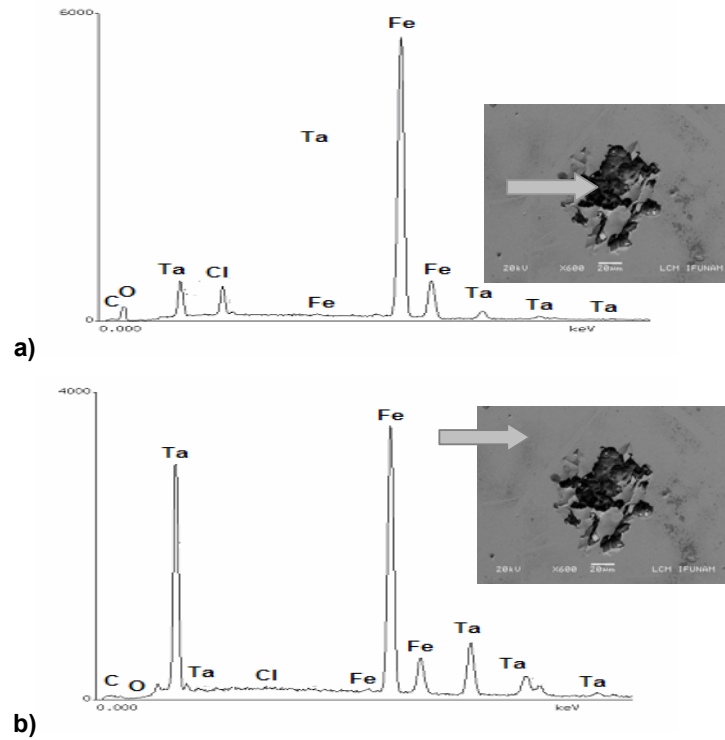


Figura 55a-b. Análisis cualitativo de zonas de corrosión sistema 1018TaN, a) zona con delaminación, b) zonal sin delaminación.

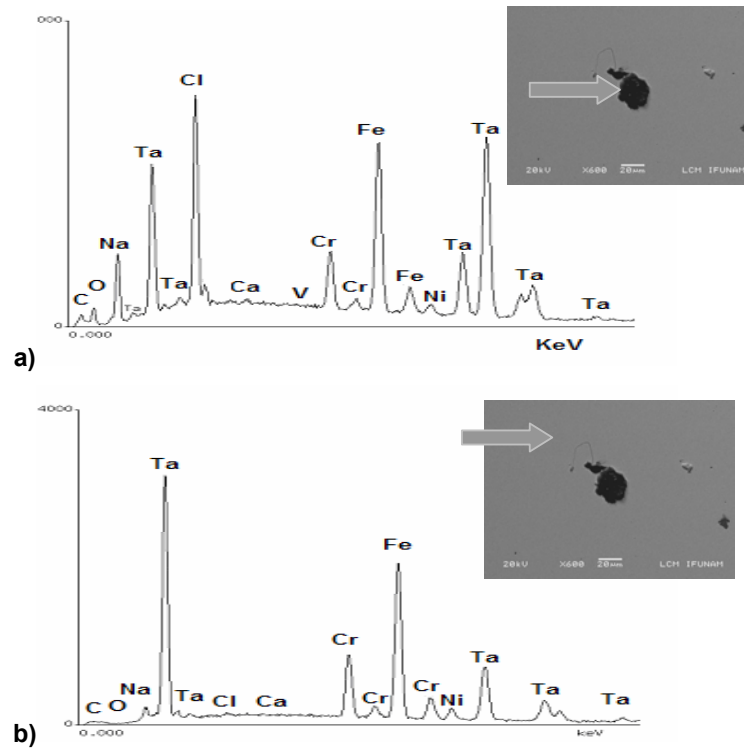


Figura 56a-b. Análisis cualitativo de zonas de corrosión sistema 304TaN, a) zona con picaduras, b) zonal sin daño.

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

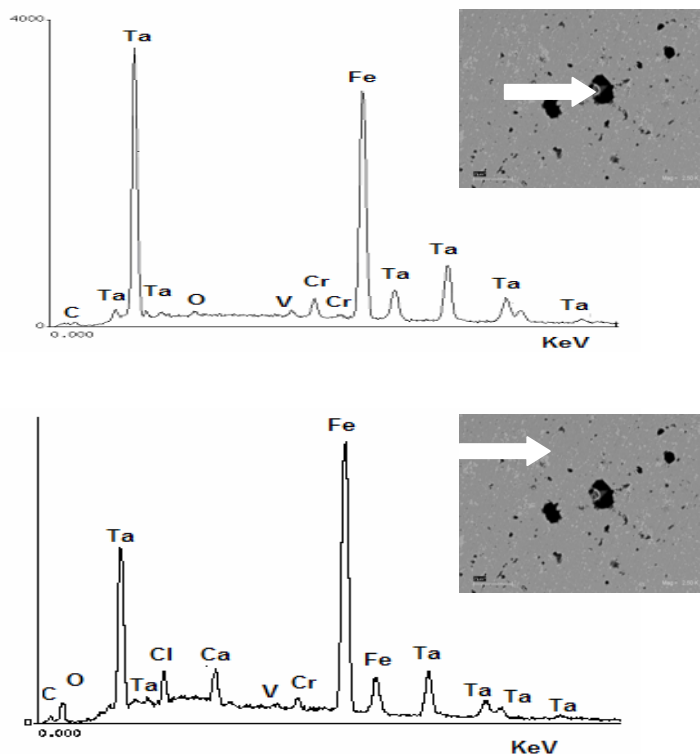


Figura 57a-b. Análisis cualitativo de zonas de corrosión sistema M2TaN,

a) zona con daño integral de la película, b) zonal sin daño.

Sistema	Elementos % en peso									
	C	N	O	Fe	Cr	V	Ta	Cl	Ca	Ni
M2TaN-Daño	3.11	1.03	7.06	57.59	1.16	0.34	35.3	1.94	2.47	
M2TaN-Sin daño	1.6	0.86	1.36	41.16	2.08	0.84	52	0.02	0.08	
1018TaN-Daño	1.45	0.48	5.65	77.19			12.61	2.62		
1018TaN-Sin daño	1.84	1.25	0.45	47.23			48.98	0.25		
304TaN-Daño	3.7	1.37	2.36	49.54	8.6	0.03	25.99	6.9	0.13	1.38
304TaN-Sin daño	1.59	1.15	0.34	30.31	8.97	0.04	53.85	0.34	0.11	3.3

Tabla 6. Resultado del análisis cualitativo para los sistemas.

5.5.4. Descripción de los mecanismos de corrosión.

Describir los mecanismos de falla por corrosión en un sistema en estudio es una etapa muy importante de la investigación, diversos artículos enlistan porosidad, delaminación y corrosión galvánica como los principales causantes de la pérdida de integridad de recubrimientos duros (80-82), Ahn y coautores (82), presentaron un estudio donde describen cinco causas características de corrosión localizada en recubrimientos. Citan a defectos locales como poros, los cuales permiten el flujo de electrolito a través del recubrimiento y proponen el depósito de multicapas para reducir al máximo la presencia de estos defectos en la superficie, también se describe la poca adherencia del recubrimiento y el ataque galvánico debido a la diferencia de potencial entre el sustrato y el recubrimiento.

En las figuras 58a-c se muestra la representación esquemática de los mecanismos de corrosión de los sistemas en estudio, el sistema 1018TaN está representado en la figura 58a, a altas frecuencias las lecturas son a distancias cortas debido a que las especies no deben recorrer distancias largas, por tanto es posible obtener información tanto del electrolito como de la superficie de la película, en los ensayos de EIE se presentó un mecanismo de transferencia de carga y en el de VC se mostró una actividad continua. La constante generación de óxidos no protectores originó que estos emergieran a la superficie fracturando y delaminando la película, este proceso se constató en las micrografías por MEB. En el sistema M2TaN (figura 58b) en EIE se observaron dos tiempos de relajación, esto habla de la generación de productos de corrosión con cierta capacidad protectora identificados a bajas frecuencias aunque se sigue presentando disolución continua (transferencia de carga), no se observó un proceso de delaminación pero sí la generación de picaduras. Finalmente, el sistema 304TaN (figura 58c) mostró una capa pasiva con buenas propiedades protectoras y un fenómeno de difusión semiinfinita en el ensayo de EIE, lo cual indicó una elevada resistencia a la penetración de especies a través de la capa protectora, la presencia de Cr en el análisis semicuantitativo originó la formación de óxidos protectores.

Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN.

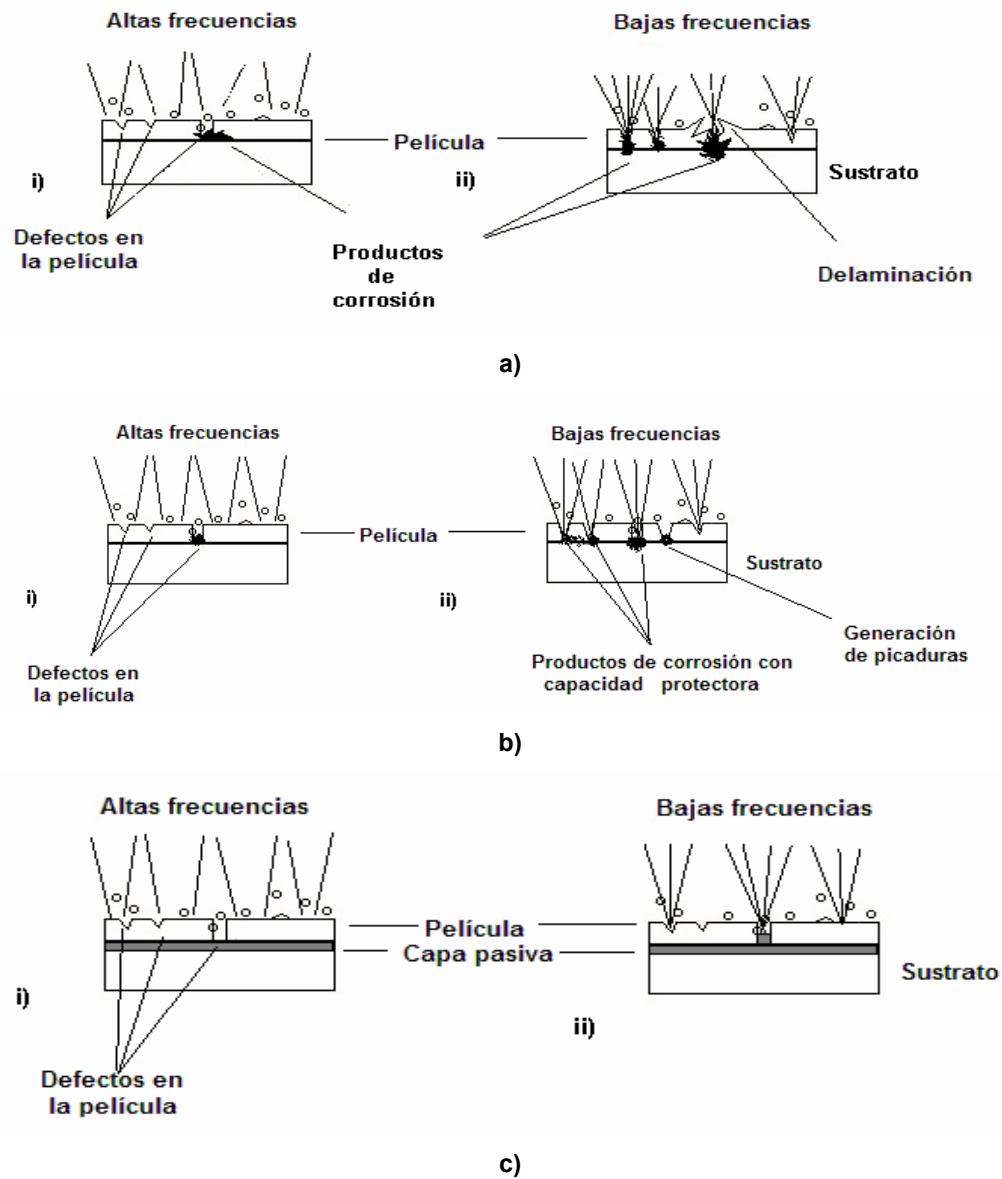


Figura 58a-c. Representación esquemática de los mecanismos de corrosión en los sistemas de estudio, 58a) sistema 1018TaN, i) altas frecuencias, ii) bajas frecuencias, 58b) sistemas M2TaN, i) altas frecuencias, ii) bajas frecuencias, 58c) sistemas 304TaN, i) altas frecuencias, ii) bajas frecuencias.

CAPÍTULO VI.

Conclusiones y recomendaciones.

6.1. Conclusiones.

En los espectros de difracción de rayos X (DRX) se presentó una estructura policristalina, con picos de difracción de los planos {111}, {200}, {220} en una estructura fcc. No se observaron diferencias en la estructura cristalina de las películas de TaN con respecto al sustrato, así como tampoco cambios en la morfología de la superficie.

Los ensayos de polarización potenciodinámica (PPD) mostraron notables mejoras en los valores de densidad de corriente ($i_{corr.}$), esto es indicativo de una menor velocidad de corrosión, la cual se vio reducida casi 15 veces para el sistema 1018TaN, 7 veces para el M2TaN y 4 veces para el 304TaN. Los datos para la resistencia a la polarización (R_p) también indican que la resistencia a que se presentes reacciones electroquímicas en la superficie se vio incrementada. Se observó un ennoblecimiento en los valores de potencial a circuito abierto (PCA) lo cual indicó una menor tendencia termodinámica del sistema a presentar corrosión.

Tanto el acero 1018 como el sistema 1018TaN presentaron un proceso de relajación con un mecanismo de transferencia de carga, se observaron mayores valores de $|Z|$ y θ lo que indicó mejores propiedades dieléctricas y por tanto de protección del material. En el análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) se observó un fenómeno de delaminación.

Los espectros de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) para el acero M2 y sistema M2TaN mostraron dos tiempos relacionados asociados a respuestas capacitivas tanto de la superficie como de la doble capa, se observaron importantes mejoras en los valores de R_{poro} , valores de Q así como de la R_{pol} . La resistencia del poro refleja el grado en el cual se forma una barrera que impide o retarda la conducción del electrolito, la reducción en los valores de Q con respecto a los del sustrato indicó que la barrera que la película de TaN presenta para evitar el contacto electrolito/sustrato fue casi 30 veces mejor que la que formaron los productos de corrosión en el acero M2 sin película. El principal mecanismo de corrosión es la presencia de poros, a través de los cuales penetra el electrolito, el incremento de los valores de Q con respecto al tiempo y la disminución en la R_{poro} y R_{pol} corroboran la formación de poros.

El sistema 304TaN mostró notable mejora en los espectros de fase, no se presentaron puntos de relajación ni cambios de pendientes en el espectro de Bode, la acumulación de productos de corrosión influyó en generar capas pasivas más uniformes y más protectoras. Se observó un proceso de difusión de Warburg lo que demostró las características capacitivas del sistema. De acuerdo con los espectros de fase en los ensayos de impedancia la película de TaN en el acero 304 presentó el comportamiento más estable de los sistemas en estudio al no presentar puntos de rompimiento y presentar valores de ángulo de fase cercanos a los 90° .

En los gráficos de voltametría cíclica (VC) no se observó un proceso de oxidación-reducción (REDOX) reversible, todos los sistemas mostraron picos de oxidación, el sistema 1018TaN presentó el mayor rango de potencial de oxidación, le siguió el sistema M2TaN y finalmente el sistema 304TaN, este último mostró un intervalo muy pequeño, lo que es indicativo de la estabilidad de la película protectora.

En el análisis cualitativo se detectaron amplias zonas sin un daño muy notorio aun después de 72 horas de inmersión, se observó que la presencia de aleantes como Cr y V en los sistemas M2TaN y 304TaN está directamente relacionada con la aparición de un segundo tiempo en el análisis de EIE en el primero y un mayor porcentaje de Cr, en el segundo caso rige un proceso de difusión semiinfinita.

De acuerdo con los resultados de DRX y análisis mediante MFA no se observó ninguna influencia del sustrato en la formación de las películas de TaN ni en su morfología, en tanto se observaron semejanzas en los espectros de EIE de los sustratos y los sistemas con película. El contacto de los sustratos con el electrolito a través de defectos superficiales originan el deterioro de las propiedades a la corrosión.

6.2. Recomendaciones.

Elaboración de películas multicapas Ta/TaN para reducir la presencia de porosidades evitando así el flujo de electrolito a través de éstas hacia el sustrato y mejorar así su capacidad protectora.

Hacer un estudio de microscopia para determinar la cantidad de porosidades localizadas en determinada área y cotejarla con los estudios electroquímicos.

Evaluar sustratos de aleaciones no ferrosas como aluminio, titanio y níquel para investigar su posible uso en condiciones de corrosión electroquímica y oxidación a altas temperaturas.

LISTA DE FIGURAS.

Figura	Descripción	Página
1	Proceso de corrosión de un metal en un electrolito ácido.	10
2	Celda electroquímica	11
3	Celda de corrosión en microestructura.	11
4	Procesos en la superficie de un electrodo.	14
5	Proceso de polarización por activación, zinc sumergido en ambiente ácido.	17
6	Perfil de energía libre para un sistema de polarización por activación.	18
7	Esquema de un proceso de polarización por concentración.	20
8	Diagrama de Evans, Zn inmerso en HCl.	21
9	Ejemplo de un sistema con gradiente en el potencial electroquímico	22
10	Representación esquemática de la doble capa eléctrica	25
11	Capacitor que asemeja el comportamiento de la doble capa eléctrica.	26
12	Corte transversal de un acero galvanizado	33
13	Representación de un ion incidiendo en el blanco en un proceso de erosión	34
14	Esquema del equipo de erosión.	35
15	Representación del funcionamiento del magnetron .	36
16	Curva de polarización.	41
17	Diagramas de Nyquist, a) sistema de un recubrimiento perfecto, b) disolución o transferencia de carga, c) proceso mixto, d) falla del recubrimiento.	48

18	Diagramas de Bode, a) sistema de un recubrimiento perfecto, b) disolución o transferencia de carga, c) proceso mixto, d) falla del recubrimiento.	50
19	Diagramas de fase, a) sistema de un recubrimiento perfecto, b) disolución o transferencia de carga, c) proceso mixto, d) falla del recubrimiento	52
20	Circuitos equivalentes a) recubrimiento perfecto, b) proceso de transferencia de carga (disolución uniforme del recubrimiento), c) proceso mixto, d) falla de recubrimiento.	55
21	Voltametría cíclica de un recubrimiento de DLC en una sal de Fe	57
22	Principio de funcionamiento del MFA	59
23	Ejemplos del funcionamiento del MFA en los modos de no contacto y contacto	60
24	Ejemplos de superficies corroídas estudiadas mediante MFA, a) acero 1018 con recubrimiento de TaN tras 72 horas de exposición en una solución de 3% de NaCl, b) acero M2 con recubrimiento de TaN, en la misma solución, c) acero tras 18 horas de exposición en un ambiente con 250 ppm SO ₂ y 250 ppm de NO ₂	61
25	Esquema básico de los elementos que constituyen al MEB	63
26	Microfotografías obtenidas en un MEB de un recubrimiento sometido a un ambiente corrosivo, a) electrones retrodispersados, b) electrones secundarios.	64
27	Ejemplo de un análisis elemental semicuantitativo.	64

28	Ejemplo de la difracción de rayos X por los planos (A-A1 y B-B1) de los átomos O y P.	66
29	Esquema del funcionamiento básico de un difractómetro.	67
30	Espectro de difracción del acero AISI M2.	70
31	Espectro de difracción del acero AISI 304.	70
32	Espectro de difracción de rayos X de los recubrimientos de TaN.	71
33	Micrográficas de MFA de películas de TaN sobre diferentes sustratos, a) acero AISI 1018, b) acero AISI M2, c) acero AISI 304.	72
34	Curvas de polarización después de 2 horas de inmersión en el electrolito, a) acero 1018, b) M2, c) 304.	75
35	Espectros de impedancia para el acero AISI 1018, a) Bode y fase, b) Nyquist.	77
36	Espectros de impedancia para el acero AISI M2, a) Bode y fase, b) Nyquist.	78
37	Espectros de impedancia para el acero AISI 304, a) Bode y fase, b) Nyquist.	78
38	Espectros de impedancia, Nyquist 1018TaN, b) Bode 1018TaN, c) fase 1018TaN y d) espectro comparativo de Bode.	81
39	Espectros de impedancia, Nyquist M2 TaN, b) Nyquist primer tiempo de relajación M2TaN, c) fase M2 TaN y d) espectro comparativo de fase.	82
40	Espectros de impedancia, fase 304 TaN, b) comparativo de fase 304TaN, c) comparativo de Bode.	83

41	Circuitos equivalentes de los sistemas electroquímicos para la simulación de los espectros de EIE, a) sistema de un tiempo de relajación (transferencia de carga), b) dos procesos de relajación (M2, M2TaN y 304), c) proceso de difusión semiinfinita.	85
42	Gráficas obtenidas a través de simulación por CE, a) acero 1018 después de 72 horas de inmersión, b) M2TaN después de 48 horas, c) 304TaN después de 48 horas.	87
43	Ciclovoltametrías de los sistemas después de 2 horas de inmersión en el electrolito a una velocidad de barrido de 15mV/s, a) sistema 1018TaN, b) sistema M2TaN, c) sistema 304TaN.	89
44	Micrografía del acero 1018 después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.	91
45	Micrografía del sistema 1018TaN después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.	91
46	Micrografía del acero 304 después del ensayo de PPD tras 2 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.	91
47	Micrografía del sistema 304TaN después del ensayo de PPD tras 2 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.	92

48	Micrografía del acero M2 después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.	92
49	Micrografía del sistema M2TaN después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis topográfico.	92
50	Micrografías por MEB de los sistemas después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) sistema 1018TaN, b) M2TaN, c) 304TaN.	94
51	Micrografía por MFA del acero 1018 después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis en tres dimensiones.	95
52	Micrografía por MFA del acero M2 después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis en tres dimensiones.	96
53	Micrografía por MFA del sistema 304TaN después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis en tres dimensiones.	97
54	Micrografía por MFA del sistema 1018TaN después del ensayo de EIE tras 72 horas de inmersión en el electrolito, a) vista superior, b) análisis en tres dimensiones.	98
55	Análisis cualitativo de zonas de corrosión sistema 1018TaN, a) zona con delaminación, b) zonal sin delaminación.	100

56	Análisis cualitativo de zonas de corrosión sistema 304TaN, a) zona con picaduras, b) zonal sin daño.	100
57	Análisis cualitativo de zonas de corrosión sistema M2TaN, zona con daño integral de la película,b) zonal sin daño.	101
58	Representación esquemática de los mecanismos de corrosión en los sistemas de estudio, 58a) sistema 1018TaN, i) altas frecuencias, ii) bajas frecuencias, 58b) sistemas M2TaN, i) altas frecuencias, ii) bajas frecuencias, 58c) sistemas 304TaN, i) altas frecuencias, ii) bajas frecuencias.	103

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Serie de fuerza electromotriz, solución acuosa a 278 K	13
2	Aplicaciones del procesamiento por plasma	38
3	Elementos eléctricos y electroquímicos utilizados en la simulación de los espectros de impedancia por circuitos equivalentes.	54
4	Parámetros electroquímicos obtenidos en base a las curvas de polarización.	75
5	Parámetros electroquímicos obtenidos por circuitos equivalentes	86
6	Resultado del análisis cualitativo para los sistemas.	101

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1.- E.E. Stansbury and R.A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM International, USA, 2000.
- 2.- John M. West, Corrosión y oxidación, fundamentos, Limusa, primera edición, México, 1986.
- 3.- www.cp.umist.ac/lectures/Echem/index_main.htm.
- 4.-U.K. Chatterjee, S.K. Bose, S.K. Roy, Environmental degradation of metals, Marcel Dekker, Inc., NY, USA, 2001.
- 5.- J.A. González, Control de la corrosión y medidas por técnicas electroquímicas, CSIC, CENIM, Madrid, España, 1989.
- 6.- David R. Gaskell, Introduction to the thermodynamics of materials, Third edition, Taylor & Franes, USA, 1995.
- 7.- Masson, Las reacciones electroquímicas, los métodos electroquímicos de análisis, Toray-Masson, S.A., España, 1969.
- 8.- Samuel H. Maran, Fundamentos de Fisicoquímica, Limusa, 2002, México.
- 9.- Chirag Joshi, Characterization and corrosion of BCC-Tantalum coating deposited on aluminum and steel substrate by DC magnetron sputtering, Master of Science Thesis, New Jersey Institute of Technology, USA, 2003.
- 10.- R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Wiley-Interscience; 2nd edition, 2000.
- 11.- Javier Ávila Mendoza y Joan Genescá Llongueras, Mas allá de la herrumbre I, Fondo de Cultura Económica, México 2002.
- 12.- Ismael Marín Sánchez, Medición de fenómenos de corrosión en lámina termogalvanizada, Tesis de licenciatura en Ingeniería Metalúrgica, UANL, San Nicolás de los Garza, Junio, 2004.
- 13.- Bagotskil V. S., Fundamentals of electrochemisty, Plenum Press, New York, USA 1993.

- 14.- Galen W. Ewing, Basil H. Vassos, Electroquímica analítica, Limusa, México, 1987.
- 15.- Peter T. Kissinger, Adrian W. Bott, Electrochemistry for the Non-Electrochemistry, Current Separation 20:2, USA, 2002.
- 16.- Yunny Means Vong, Walter López González, Patricia Rodríguez López, Javier Ávila Mendoza, Joan Genesca Llongueras, Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión, Ingeniería Hidráulica en México, enero-abril, 1991, México.
- 17.- Allen J. Bard, Larry R., Electrochemical methods, fundamentals and applications, Foulkner, 2da edición, USA, 2000.
- 18.- www.corrosion-doctors.com
- 19.- Kenneth G. Budinski, Michael R. Budinski, Engineering Materials, Prentice Hall, sixth edition, USA, 1999.
- 20.- Joseph Wong, Analytical electrochemistry, Wiley-VCH, 2nd. Ed., USA, 2000.
- 21.- Keith B. Oldham and Jan Myland, Fundamental of electrochemical science, Academic Press Inc., USA, 1994.
- 22.- Mars G. Fontana, Corrosion Engineering. McGraw-Hill. International Edition. Singapore 1987.
- 23.- J.J Moore. Butterworths, Chemical Metallurgy. 2nd. edición. London Ltd. 1990.
- 24.- Octavio Covarrubias Alvarado, Tesis de maestría en Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales. Determinación de resistencia a la corrosión de aceros aleados al Silicio embebidos de mortero,. FIME-UANL. 1998.
- 25.- J.A. Gonzáles, Control de la corrosión y medidas por técnicas electroquímicas. CSIC, CENIM. Madrid 1989.
- 26.- Denny A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2nd edition, Prentice Hall, USA, 1995.
- 27.- Samuel A. Bradford, Corrosion Control, Van Nostrand Reinhold, NY, 1993
- 28.- Joseph Mazia, David S. Lashmare, Electroplated Coatings, USA, ASM Handbook, Vol. 13, Corrosion.

- 29.- Florian Mansfeld, Corrosion Mechanisms, Chemical Industries/28, Marcel Dekker Inc. NY, 1987.
- 30.- ASM Handbook, Surface Eng. Vol 5, ASM International, 1995
- 31.- V. E Carter, Metallic coatings for corrosion control (Corrosion control series), Newnes-Butterworths, 1977.
- 32.- Pierre R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering McGraw-Hill Professional, 1 edition, USA, 1999.
- 33.- Einar Bardal, Corrosion and Protection (Engineering Materials and Processes) Springer, 1 edition, 2004.
- 34.- D. Satas, Arthur A. Tracton, Coatings Technology Handbook, 2nd. Edition, Marcel Dekker Inc, NY, 2001.
- 35.- Donald L. Smith, Thin-Film Deposition: Principles and Practice McGraw-Hill Professional, 1 edition, USA, 1995
- 36.- John E. Mahan, Physical Vapor Deposition of Thin Films Wiley-Interscience, 1 edition, USA, 2000.
- 37.- Sonia P. Bruhl, Recubrimientos por plasma PVD, Memorias de V Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma, Argentina, 2002.
- 38.- Adolfo Rodrigo, Procesamiento de materiales por plasma, conceptos introductorios, Memorias de V Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma, Argentina, 2002.
- 39.- P.J. Nelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, Vacuum 56, 2000, p. 159-172.
- 40.- Electrochemistry and corrosion overview and techniques, Princeton Applied Research, Electrochemical Instrument Division, Application Note Corr-4, USA.
- 41.- Luz Ma. Silva Sevilla, Evaluación electroquímica del cobre en ácidos orgánicos, Tesis de Maestría en Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM, México, 2002.
- 42.- Miguel Ángel Hernández Gallegos, Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn-In en función de la concentración de NaCl, Tesis de Maestría en Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM, México, 2001.

- 43.- Homero Castañeda López, Seguimiento del proceso de corrosión en las estructuras de concreto reforzado expuestas en ambientes marinos, Tesis de Maestría en Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM, México, 1997.
- 44.- Princeton applied research, Basics of electrochemical impedance spectroscopy, Application note AC-1, USA.
- 45.- Electrochemical impedance spectroscopy primer, Gamry Instrument, application note, www.gamry.com.
- 46.- H. Castañeda, M. Urquidi-Macdonald, Detecting external failures in coated, buried pipelines: Theoretical model and experimental verification, Corrosion, June 2004.
- 47.- J.N. Murray and H.P. Hack, Testing Organic Architectural Coatings in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS, Corrosion Vol. 49, No. 8, USA 1992.
- 48.- A. Zeng, E. Liu, S.N. Tan, S. Zhang, J. Gao, Cyclic Voltammetry Studies of Sputtered Nitrogen Doped Diamond-Like Carbon Film Electrodes, Electroanalysis 2002, Vol. 14, No. 15-16.
- 49.- Experiment 5. Cyclic Voltammetry, <http://poohbah.cem.msu.edu>.
- 50.- Robert J. Joyce, An Introduction to Electroanalysis, USA.
- 51.- Zhang Deyuan, Lin Qin, Fei Qinyong, Zhao Haomin, Kang Guangyu and Geng Man, Corrosion behavior of tantalum and its nitride in alkali solution, Rare Metals, Vol. 22, No. 4, p. 276-279., 2003
- 52.- Donald Sawyer T., Electrochemistry for chemist, Wiley-Interscience publication, USA, 1974.
- 53.- Leonor Ma. Blanco Jerez, Electroquímica analítica: Teoría y práctica, Manual de prácticas, UANL, 2000.
- 54.- A. M. Bond, Alan Bond, Broadening Electrochemical Horizons: Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques Oxford University Press, 2003.
- 55.- H. Bubert and H. Jenett, Surface and Thin Film Analysis, Wiley-Vch, 2002, Alemania.

- 56.- Andrew M. Skolnik, W. Christopher and Brian H. Augustine, A Metallic Surface Corrosion Study in Aqueous NaCl Solutions Using Atomic Force Microscopy (AFM), Chem. Educator, No. 5 , 2000, p. 8-13.
- 57.- Ping Li, Dale J. Meier, An AFM study of properties of passive films on iron surface, Journal of Electroanalytical Chemistry 454, 1998, p. 53-58.
- 58.- Sergei N. Magonov, Myung-Hwan Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis, VCH Publishers, USA, 1996.
- 59.- Andrew J. Milling, Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications (Surfactant Science Series, V.87), Marcel Dekker, USA, 1999.
- 60.- Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis Plenum US; 3 edition, 2003.
- 61.- Patrick Echlin, C.E. Fiori, Joseph Goldstein, David C. Joy, Dale E. Newbury, Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum US, 1 edition, 1986.
- 62.- H. Shaikh, R.V. Subba Rao, R.P. George, T. Anita, H.S. Khatak, Corrosion failures of AISI type 304 stainless steel in a fertilizer plant, Engineering Failure Analysis, 10, 2003, p. 329-339.
- 63.- S. Tsukimoto, M. Moriyama, Masanori Murakami, Microstructure of amorphous tantalum nitride thin films, Thin Solid Films, 460, 2004, p. 222-226.
- 64.- George H. Stout, Lyle H. Jensen, X-Ray Structure Determination: A Practical Guide 2nd Edition, Wiley-Interscience; 2 edition (April 24, 1989).
- 65.- K. Baba, R. Hatada, Synthesis and properties of tantalum nitride films formed by ion beam assisted deposition, Surf. and Coat. Tech., 84, p. 429-433, 1996.

- 66.- William D. Callister, Materials Science and Engineering : An Introduction, Wiley, 6 edition, USA, 2002.
67. H. B. Nie, S.Y. Xu, S.J. Wang, L.P. You, Z. Yang, C.K. Ong, J. Li, T.Y.F. Liew, Structural and electrical properties of tantalum nitride films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering, Appl. Phys. A 73, p. 229-236, 2001.
68. Wen-Horng, Jing-Cheng Lin, Chiapyng Lee, Characterization of tantalum nitride films deposited by reactive sputtering of Ta in N₂/Ar gas mixtures, Materials Chemistry and Phys., 68, p. 266-271, 2001.
69. Leszek Gladczuk, Anamika Patel, John Derek Demaree, Marek Sosnowski, Sputter deposition of bcc tantalum films with TaN underlayers for protection of steel, Thin solid films, article in press.
70. L.A. Rocha, E. Ariza, J. Ferreira, F. Vaz, E. Ribeiro, L. Rebouta, E. Alves, A.R. Ramos, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films, Surf. and Coat. Tech., 180-181, p. 158-163, 2004.
71. Hui-Ping Feng, Cheng-Hsun Hsu, Jung-Kai Lu, Yih-Hsun Shy, Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel, Materials Science and Eng. A 347, p. 123-129, 2003.
72. Y.J. Yu, J.G. Kim, S.H. Cho J.H. Boo, Plasma-polymerized toluene films for corrosion inhibition in microelectronic devices, Surf. and Coat. Tech., 162, p. 161-166, 2003.
73. Wen-Jun Chou, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang, Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate, Surf. and Coat. Tech., 167, p. 59-67, 2003.
74. Darja Kek Merl, Peter Panjan, Miha Cekada, Marijan Macek, The corrosion behaviour of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrate, Electrochimica Acta, 49, p. 1527-1533, 2004.
75. B. Tomcik, S.C. Seng, B. Balakrishnan, J. Y. Lee, Electrochemical test on the carbon protective layer of a hard disk, Diamond and Rel. Mat. 11, 2002, 1409-1415.

76. A. Ordine, C.A. Achete, O.R. Mattos, I.C.P. Margarit, S.S. Camargo, T. Hirsch, Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steel, *Surf. and Coat. Tech.*, 133, 2000, 583-588.
77. Ji-Hong Yoo, Seung-Ho Ahn, Jung-Gu Kim, Sang-Yul Lee, Influence of target power density and substrate bias voltage on the electrochemical properties of type 304 SS films prepared by unbalanced magnetron sputtering, *Surf. and Coat. Tech.*, 157, 2002, 47-54.
78. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steel in 0.5 NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling, *Corrosion Science*, 45, 2003, 1243-1256.
79. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steel in 0.5 NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behavior *Corrosion Science*, 45, 2003, 1257-1273.
80. Sung Min Meang, Corrosion studies on α tantalum and β tantalum coated steel, Doctor of Philosophy in Environmental Engineering Theses, New Jersey Institute of Technology, 2005, USA.
81. S. H. Anh, Y.S.Choi, J.G. Han, A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steel by electrochemical method, *Surf. and Coat. Tech.*, 150, p. 319-326, 2002.
82. S. H. Ahn, J. H. Lee, J. G. Kim, J.G. Han, Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects, *Surf. and Coat. Tech.*, 177-178, p. 638-644, 2004.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Juan Francisco Flores Preciado.

Nacido en la ciudad de Mexicali, Baja California, el 14 de julio de 1980, hijo del Sr. Juan Manuel Flores Cordero y la Sra. Teresa de Jesús Preciado Brizuela. Es Ingeniero Mecánico por la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), graduado con Mención Honorífica en su disertación de tesis. Ingresó al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales FIME-UANL en Agosto de 2003. Ha participado en estancias de investigación en el Laboratorio de Corrosión y Materiales de la UABC, Laboratorio de Corrosión de la UANL y el Departamento de Estado Sólido del Instituto de Materiales de la UNAM. Ha participado en congresos nacionales e internacionales y cuenta con dos publicaciones nacionales y dos internacionales.

ANEXO 1

PUBLICACIÓN INTERNACIONAL

CORROSION BEHAVIOUR OF TaN THIN PVD FILMS ON STEELS.

J. F. Flores ^{1*}, J. J. Olaya ², R. Colás ¹, S. Rodil-P. ², B. Valdez S ³,
I. Gómez-de-la Fuente⁴.

The corrosion behaviour of tantalum nitride (TaN) thin films deposited on AISI 1018, tool steel M2 and 304 stainless steel (Table 1) in an aqueous sodium chloride (NaCl) solution was investigated. The films were produced by magnetron sputtering plasma deposition. Morphological and microstructural characteristics of the films were obtained by atomic force microscopy and X-ray diffraction. Potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry techniques were applied for electrochemical characterization. The films show a lower corrosion current density than those of the substrates. A relaxation time in the impedance analysis was observed in the 1018TaN system, two relaxation times in the M2TaN and a diffusion process in the 304TaN system. This indicates that the substrates were not completely isolated from the medium and defects in the films appear to be detrimental due to electrolyte penetration through the defects which caused localized corrosion. The corrosion behaviour of the films depends mainly on the electrochemical properties of the substrate.

Keywords: Tantalum nitride, Corrosion, Electrochemical impedance spectroscopy, Cyclic voltammetry, Potential dynamic polarization, Surface analysis, Magnetron sputtering.

¹ Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., México. ² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., México. ³ Instituto de Ingeniería, Laboratorio de Corrosión y Materiales Red Nacional de Corrosión, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, Baja California, México. ⁴ Facultad Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

Corresponding author, email, jffp_uanl@yahoo.com.mx

Introduction.

The necessity to improve the tribological and corrosion tendency of some engineering materials has induced their surface modification. Physical vapor deposition (PVD) of coatings is a clean technology employed in surface to improvement of tools and engineering components in different industrial sectors. PVD coatings based on nitrides, carbides or its combination increase significantly the lifetime and service quality of different substrates due to a lower friction, better thermal and corrosion stability in aggressive environments¹⁻⁴. TaN thin films have been utilized as structural elements in integrated circuits⁵⁻⁷. Most of the work done on TaN related to their application in thin film resistors and diffusion barriers for aluminium and silicon. Thin films have been extensively used as the key elements of mask absorbers of X-ray lithography and magnetic multilayer of recording heads⁸⁻⁹. Very little work has been carried out on their application as hard wear resistant coatings or for corrosion protection. There are works on the corrosion performance in alkali medium and in an acidic electrolyte. In both medium cyclic voltammetry was applied for the electrochemical characterization¹⁰⁻¹³. PVD coatings generally exhibit growth defects such as pores and pinholes, through which corrosion attack of the substrate takes place¹⁴⁻¹⁵.

This study is focused on the effect that the substrate exerts on the corrosion activity of TaN thin films through their electrochemical characterization in a chloride medium. Potentiodynamic polarization, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used for the electrochemical characterization. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) for the surface characterization of the corroded systems.

Experimental procedures.

Three different steels were selected as substrate for this work. A structural carbon steel (CS) AISI 1018, a tool steel (TS) AISI M2 and a stainless steel (SS) AISI 304. Table 1 show the chemical composition of these materials, which comply with the specifications indicated by the American Iron and Steel Institute (AISI). The carbon and tool steel were obtained as rods machined down to 10 mm in diameter, whereas the stainless steel was obtained as a thin strip cut into small square pieces of 10mm.

The samples were ground with a decreasing grit size of SiC paper, and finally polished with 1 μm diamond suspension. The substrates were cleaned in an ultrasonic bath with acetone and ethanol for five minutes and dried with hot air.

The films were deposited by magnetron sputtering, care was taken to keep the temperature below 200 °C, using 14 sccm of argon as plasma gas and 2 sccm of N_2 as reactive gas, with a total pressure of 9 mTorr; a target of Ta was used for the deposition. The crystallographic structures of the films were studied by X-ray diffraction (XRD) using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The diffraction intensity was recorded over a range of scattering angles of 30-120°. The surface morphology of the films was investigated with AFM in non contact mode, using silicon nitride cantilever. For the corrosion tests a conventional three-electrode cell was arranged with a counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference. The electrochemical experiments were performed in a 3% NaCl solution at room temperature, the scanning area was 0.254 cm^2 . The scan rate in the potentiodynamic polarization test was 5 mV/s from an initial potential of -0.5 V vs. SCE to 1.5 V, the electrode swept was made after the sample was immersed in the solution for two hours. EIS measurements of coated and uncoated samples were collected as a function of exposure time at intervals of 1, 24, 48 and 72 hours; a perturbation AC potential of 10 mV in amplitude was applied over a frequency range of 10^{-2} to 10^4 Hz; a data density of ten frequency points per decade was used.

The impedance spectra were analyzed by equivalent circuits using proprietary software to determine the characteristic electrochemical parameters.

Cyclic voltammetry (CV) tests were carried out with a voltage scanning speed of 15 mV/s. The voltage scanning range for the SSTa_N system was -1.5 V to 0.8 V, -1.0 V to 0.6 V for the CSTa_N and -1.0 V to 0.5 V for the TSTa_N system. The samples, before and after the corrosion test, were examined by SEM and AFM.

Results and discussion.

The structure of the Ta_N films as a function of the substrate was studied by XRD. Fig. 1 shows the X-ray spectra of the films, consisting exclusively of face-centered cubic phase of Ta_N; the diffraction planes were {111}, {200} and {220}. No differences were noticed in the films structure related to the substrate. Similar results were also reported in other references⁵⁻¹⁰. The surface morphology was investigated using AFM; the films exhibit a very fine granular structure with a round shape (Fig.2 a,b,c), remarkable changes on the films related to the substrate, were not detected.

The polarization plots of the Ta_N films in 3% NaCl solution indicated that all samples had higher corrosion potential and better corrosion resistance than the bare substrates (Fig. 3). The electrochemical parameters are listed in Table 2, for the CS the current density (i_{corr}) was 20 mA/cm², at least fifteen times higher than the coated samples, seven times higher comparing the TS and the coated TS and four times for the SS.

The corrosion current density is an important parameter to evaluate the kinetics of corrosion reactions. Corrosion protection¹⁶ is normally proportional to the corrosion current density measured via polarization (Fig. 3, Table 2a).

A ceramic coating such as Ta_N, deposited without impurities or defects should exhibit corrosion activity comparable to Ta. However, in practice it is generally not feasible to achieve such coatings especially thin ones¹⁷.

The Ta_N is chemically inert and hence, the polarization resistance of Ta_N films measured at open circuit potential is represented by the resistance of the substrate exposed to the electrolyte through open pores. Determination of porosity

is difficult because of the small size of the defects ¹⁵. The porosity can be estimated by equation 1 ¹⁸ :

$$P = [Rps(substrate) / Rpc(system)] X 10^{-\Delta E_{corr} / \beta a} \quad (1)$$

where P is the estimated porosity of the film, Rps and Rpc are the polarization resistance of the bare substrate and the film respectively, ΔE_{corr} is the difference of corrosion potential between the coating and the base metal and βa the anodic Tafel β value ¹⁸. For the polarization plots of the CSTaN and TSTaN systems, the coated steel reproduced some features of the substrate shape. The SSTaN system was the only one that shows a passive behaviour.

CV has been used in several works in the electrochemical characterization of thin films ¹⁹⁻²⁰ to get information about the double layer capacitance, the electrochemical window, the surface activity, porosity and integrity due to its versatility ²¹⁻²². The voltammograms obtained for the system SS4TaN and CSTaN are shown in Fig. 4 a,b. There are significant differences in the electrochemical behavior of the samples under investigation. On the positive going scan for the SSTaN system (Fig. 4a) three oxidation peaks were mainly observed. These peaks show that more oxidation products were formed. The oxidation potential range was small (0.439 V to 0.421 V) and also the reverse scan of the sweep showed no cathodic peaks, indicating the formation of electrochemical inactive products. A broad potential range (-1.13 V to 0.439 V) was observed over which no significant water decomposition occurs. Fig. 4b depicts the cyclic voltammogram obtained for the CSTaN system. The electrochemical potential window was observed in the range of -1.0 V to 0.567 V. The cyclic voltammogram showed one oxidation peak at 0.018 V with 2.29 mA, the peak width indicates the presence of an auto-catalytic process that involved dissolution and fracture of the corrosion products formed on the sample surface. The presence of chloride ions in the solution contributed with the formation of pits on the film surface. The sample showed a cathode peak at -1.08 V and no passivation process was observed.

EIS is a very effective technique that helps in the analysis of various steps involved in an electrochemical reaction by measuring the impedance system response to small AC potential signal in a wide frequency range²³. Information about the coating/solution interface and substrate/solution interface is obtained by this technique¹⁶. Over a frequency bandwidth of interest, the impedance spectrum can be presented in various ways; in the Nyquist format the impedance values at each frequency are resolved into the real and imaginary terms, the Bode plot with the horizontal data $|Z|$ associated with resistive and capacitive elements and the phase plot associated with the dielectric properties of the film²⁴⁻²⁵.

The Bode plot (Fig. 5a) shows the CSTaN system behaviour immersed during different times; two resistive behaviour were identified at high and low frequencies which are typically in a charge transfer process. The phase angle (Fig. 5b) diminished as the immersion time increased, this indicates the electrolyte penetration through the film defects: pores, pinholes, droplets, cracks. The Bode spectrum of uncoated and coated samples are compared in Fig. 5c, the $|Z|$ values for the coated steel was approximately one order of magnitude greater than in the case of coated samples, that indicates a better corrosion performance for the coated steel. For the TSTaN system, the phase angle (Fig. 6a) spectra shows two relaxation which are better resolved at longer exposure times. This effect was accompanied by a continuous and slight decrease in the absolute values of the impedance. The two relaxation process are associated with the response: the high-frequency relaxation process is related to the coating/solution interface and represents the dielectric properties of PVD coatings, whereas the low frequency process is associated with the substrate/solution interface and represents the corrosion process of the substrate in the pores^{16, 26}. As the immersion time increases, the peak height decreases, which indicates that the film response became less capacitive; indeed with increasing time electrolyte penetration causing localized corrosion.

The phase spectrum is presented in Fig. 6b, the coated sample shows better dielectric properties at higher values of ω and θ , after an hour of immersion time the TS did not showed a protective film, as the time increases two time constants

were observed, the phase angle values for the coated sample were higher compared with the uncoated sample. For the SSTaN system the phase spectra after immersion times is presented in Fig. 7a. The phase angles were close to 90° , representing a pure capacitive response throughout 72 hours of exposure. It is expected that the response from the SS at pores is also capacitive as it is highly passivated. The passive layer is normally an inert thin film with a low conductivity, which results in a capacitive response, similar to that from the PVD ceramic coatings, such that only single time constant is observed ²⁷. A comparative examination (Fig. 7b) demonstrate a better electrochemical and corrosion behaviour in the coated sample. Two times constant were observed in the phase spectrum in the SS analysis; this indicates minor capacitive and dielectric properties of the SS passive films.

EIS modeling is usually carried out through an equivalent circuit (EC), which is an assembly of circuit elements, representing the physical and electrical features of the electrochemical interface. Fig. 8 a,b showed the EC's for the studied systems. In Fig. 8a the circuit represents charge transfer behaviour for the CS and the CSTaN system. R_{sol} is the solution resistance between the working electrode and reference electrode, R_{pol} the resistance of the surface and Q_{surf} the capacitance of the surface. The capacitance was replaced by a constant phase element (CPE). The impedance of CPE is given by equation 2:

$$Z_{CPE} = Z_o(j\omega)^{-n} \quad (2)$$

where Z_o is the adjustable parameters used in the non-linear least squares fitting and the factor n , defined as a CPE power that always lies between 0.5 and 1. It can be obtained from the slope of $|Z|$ and the Bode plot. When $n=0.5$ the CPE represent a Warburg impedance with diffusional character ²⁶. Fig. 8b represent a two times behaviour which presents R_{pore} and Q_{surf} , the elements describes the electrochemical characteristics of the oxide layer on the surface. Fig. 8c shows the EC for the SSTaN system, diffusion of reactive species is important

and always exists in electrochemical corrosion. Warburg impedance is usually employed to model semi-infinite diffusion behaviour.

The electrochemical parameters obtained by EC simulation are shown in Table 3 a,b,c, in Table 3a a better capacitive behaviour was noticed for the CSTaN system compared with the uncoated steel. The value of capacitance is related to a degree of reaction from the formation of ionically conducting paths across the coating, coated samples showed a better capacitive behaviour and also the R_{pol} values were until eight times higher, indicating that the corrosion resistance was improved. In the TSTaN system (Table 3b) the Q_{surf} and R_{pore} values show a drastic positive change, that indicates a higher resistance against the electrolyte penetration through pores and also better capacitive behaviour. The coating capacitance is generally considered to provide information about the degree of electrolyte penetration through surface defects and in principle, its values are expected to increase with immersion time ²⁶. Finally, Table 3c presents the electrochemical parameters for the SS and the SSTaN system. The polarization resistance (R_{pol}) was until ten times better for the coated metal and a more effective passive film with better dielectric properties was noticed.

After the immersion test, the morphology and corrosion features of each coated system were inspected by SEM and the resulting micrographs are shown in Fig. 9 a,b,c,. Fig. 9a shows the results for the system CSTaN. A local delamination of the TaN film due to the formation of non protective corrosion products and there is not apparent corrosion phenomenon on the remaining film surface. The Surface of the TSTaN (Fig. 9b) and SSTaN (Fig. 9c) shows a less destructive corrosion process, many corrosion products result from the dissolution of the substrate. The AFM technique is employed to study the formation of passive films, pits and corrosion products. A significant damage was observed for in the CS surface after 72 hours of immersion in the solution, heights of 7 μm was noticed in the AFM analysis (Fig.10a) and a general corrosion process was detected. Fig. 10b presents the micrograph for the coated steel after the EIS test, the surface damage was significantly minor compared with the uncoated steel.

The chemical composition of the corrosion products of the film after 72 hours of immersion in the solution was obtained by EDX, the study was obtained in

damaged and undamaged corrosion areas in the sample surfaces. Fig. 11 a,b shows the qualitative elemental analysis for the CSTaN system, the presence of mineral salts and oxide corrosion products was observed. Iron oxides and hydroxides are not stable protective compounds, their spalling produce film delamination. For the TSTaN and SSTaN systems, elements like Cr, Ni and V form more protective, passive films these results are in agreement with the formation of a second time and a difussional process in the EIS analysis.

Conclusions.

The X-ray diffraction patterns show a film face-centered cubic structure, the diffraction planes were {111}, {200} and {220}. It exhibited a very fine granular structure with a round shape. The crystalline structure and the surface morphology of the film are not influenced by the substrate.

The polarization plots of all the coated samples present a better corrosion resistance than the uncoated steels, but the polarization plots of the systems reproduced some features of the substrates shape due to the interconnection of the films and the medium by the surface defects: pores, pinholes and droplets.

A charge transfer process with a relaxation time is presented in the EIS in the CS and the CSTaN system, the capacitive and resistive performance of the coated CS. Two relaxation times were detected in the TSTaN implying that the films present surface defects. These form the conductive paths in the films and penetration of the corrosive species, detrimental to the coated TS. The SSTaN presents a diffusion process, the capacity behaviour of the passive films shows a phase angle closed to 90° .

Surface analyses (SEM, EDX and AFM) demonstrated that the corrosion attack on the film surface during the immersion time in the chloride solution produced a localized form of delamination and pitting attack. For the CSTaN system the development of rapid localized corrosion produced delamination. The presence of not stable corrosion products was detected by EDX.

A less destructive corrosion process was observed for the SSTaN and TSTaN systems, EDX demonstrate the formation of protective passive films.

The thin TaN films demonstrated its capability to improve the corrosion performance of bulk metals. Thin ceramic films are widely employed in the electronics industry. Corrosion protection is important to ensure its reliability.

Acknowledges.

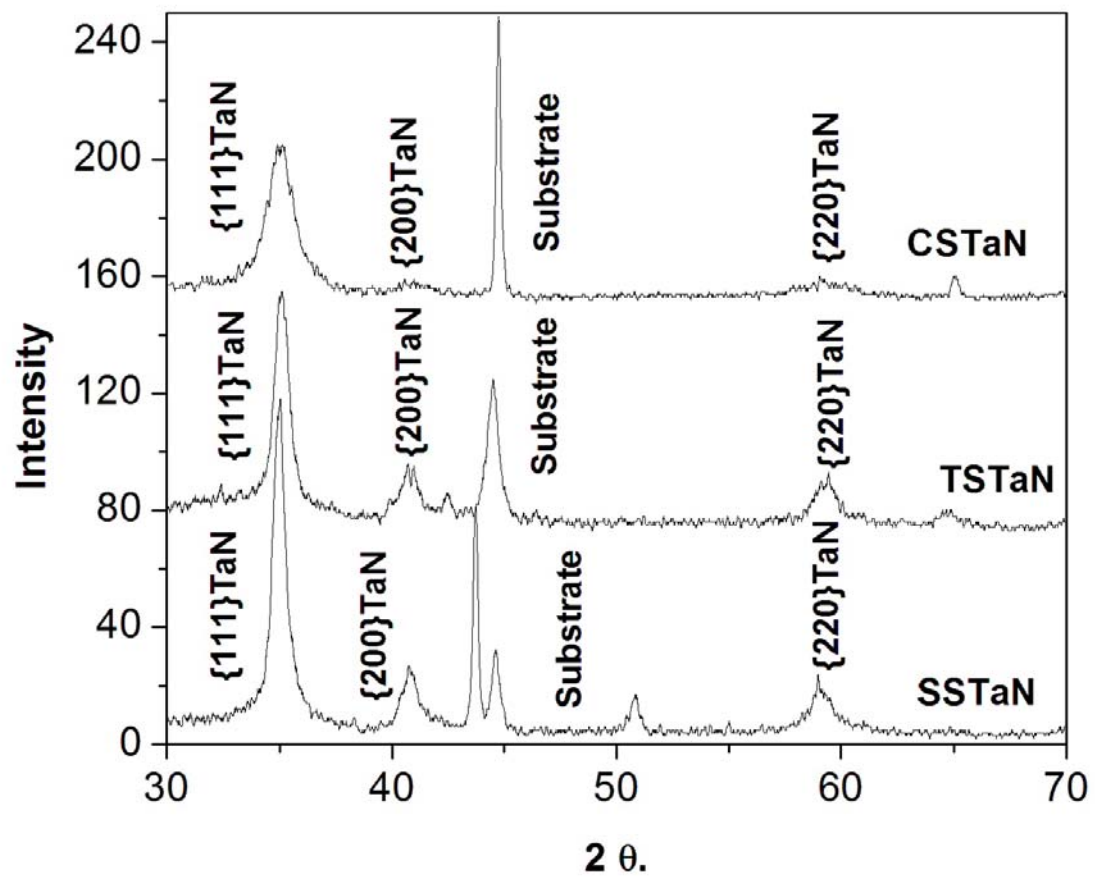
The authors are grateful for the financial support provided by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). We also wish to express our thankfulness for the technical and financial supports to the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) and Universidad Autónoma de Baja California (UABC).

References.

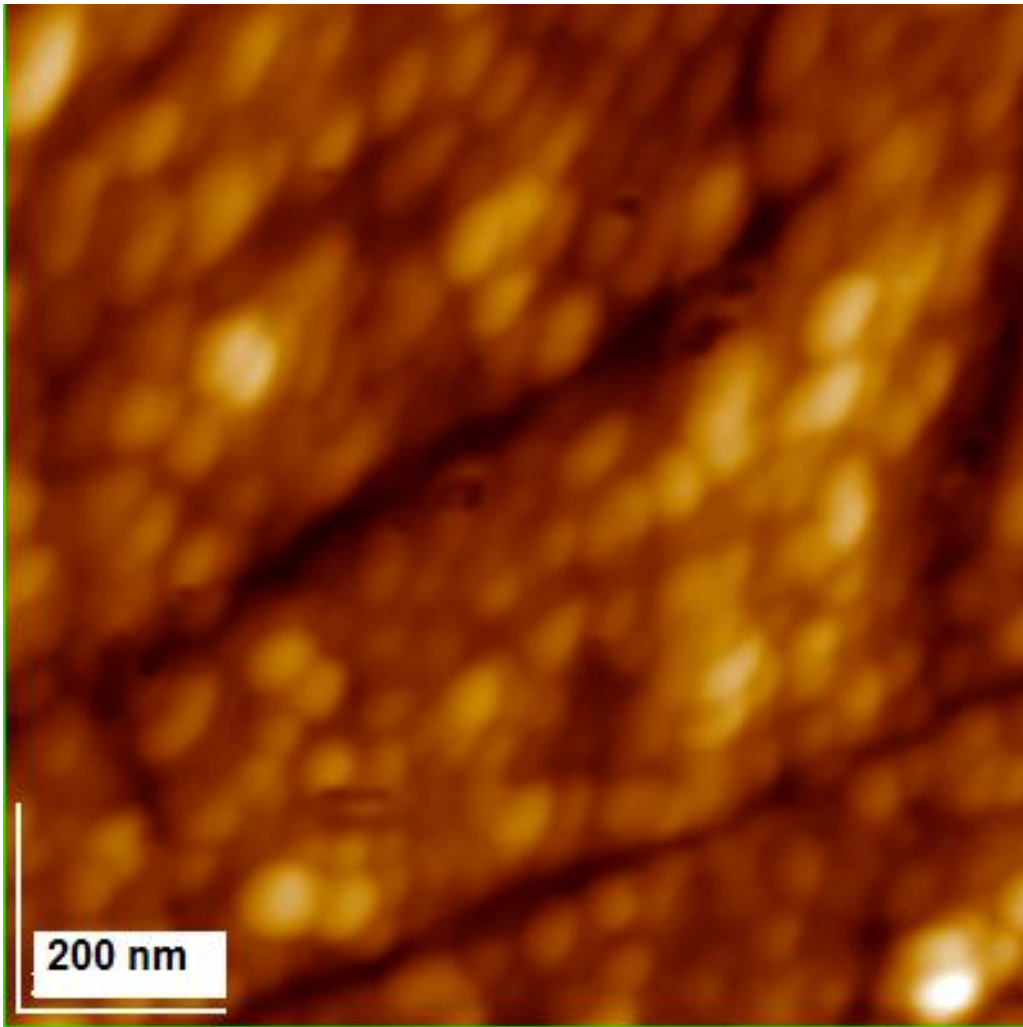
1. P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Vacuum*, 2000, 56, 159-172.
2. k. Baba, R. Hatada, R. Emmerich, B. Enders, G.K. Wolf, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1995, 106, 106-109.
3. G.F. Huang, Zhou Lingping, Huang Weiqing, Zhao Lihua, Li Shaolu, li Deyi, *Diamond and Related Materials*, 2003, 12, 1406-1410.
4. Hui-Ping Feng, Cheng-Hsun Hsu, Jung-Kai Lu, Yih-Hsun Shy, *Materials Science and Engineering A*, 2003, 347, 123-129.
5. H.B. Nie, S.Y. Xu, S.J. Wang, L.P. You, C.K. Ong, J. Li, T.Y.F. Liew, *Applied Physics A*, 2001, 73, 229-236.
6. Wen-Horng Lee, Jing-Cheng Lin, Chiapyng Lee, *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 68, 266-271.
7. Hiroharu Kawasaki, Kazuya Doi, Jun Namba, Yoshiaki Suda, *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2000, 617, J3.22.1-J3.22.5.
8. S. Tsukimoto, M. Moriyama, Masanori Murukami, *Thin Solid Films*, 2004, 460, 222-226.
9. Liang Shi, Zeheng Yang, Luyang Chen, Yitai Qian, *Solid State Communications*, 2005, 133, 117-120.

10. Leszek Gladczuk, Anamika Patel, John Derek Demaree, Marek Sosnowski, Thin Solid Films, 2004, article in press.
11. K. Baba, R. Hatada, K. Udoh, K. Yasuda, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 127, 841-845.
12. K. Baba, R. Hatada, Surface and Coating Technology, 1996, 84, 429-433.
13. Zhang Deyuan, Lin Qin, Fei Qinyong, Zhao Haomin, Kang Guangyu, Geng Man, Rare Metals, 2003, 22, 276- 279.
14. Y.Y. Lee, C. Heck, S.Y. Chun, A. Chayahara, Y. Horino, W. Ensinger, B. Enders, Surface and Coating Technology, 2002, 158-159, 588-593.
15. A. Zeng, E. Liu, I.F. Annergren, S.N. Tan, S. Zhang, P. Hing, J. Gao, Diamond and Related Materials, 2002, 11, 160-168.
16. Darja Kek Merl, Peter Panjan, Miha Cekada, Marijan Macek, Electrochimica Acta, 2004, 49, 1527-1533.
17. Sung Min Meang, Corrosion studies on α tantalum and β tantalum coated steel, PhD theses, New Jersey Institute of Technology, USA, 2005.
18. S.H. Ahn, J.H. Lee, J.G. Kim, J.G. Han, Surface and Coating Technology, 2004, 177-178, 638-644.
19. A. Zeng, E. Liu, S.N. Tan, S. Zhang, J. Gao, Electroanalysis, 2002, 14, 1110-1115.
20. R.D. Mansano, M. Massi, A.P. Mousinho, L.S. Zambom, L.G. Neto, Diamond and Related Materials, 2003, 12, 749-752.
21. M. Lakatos-Varsanyi, Darko Hanzel, Corrosion Science, 1999, 41, 1585-1598.
22. M. Khaled, B.S. Yilbas, J. Shirokoff, Surface and Coating Technology, 2001, 148, 46-54.
23. A. Vijayakumar, T. Du, K.B. Sundaram, V. Desai, Microelectronic Engineering, 2003, 70, 93-101.
24. S.H. Ahn, Y.S. Choi, J.G. Kim, J.G. Han, Surface and Coating Technology, 2002, 150, 319-326.
25. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion Science, 2003, 45, 1243-1256.

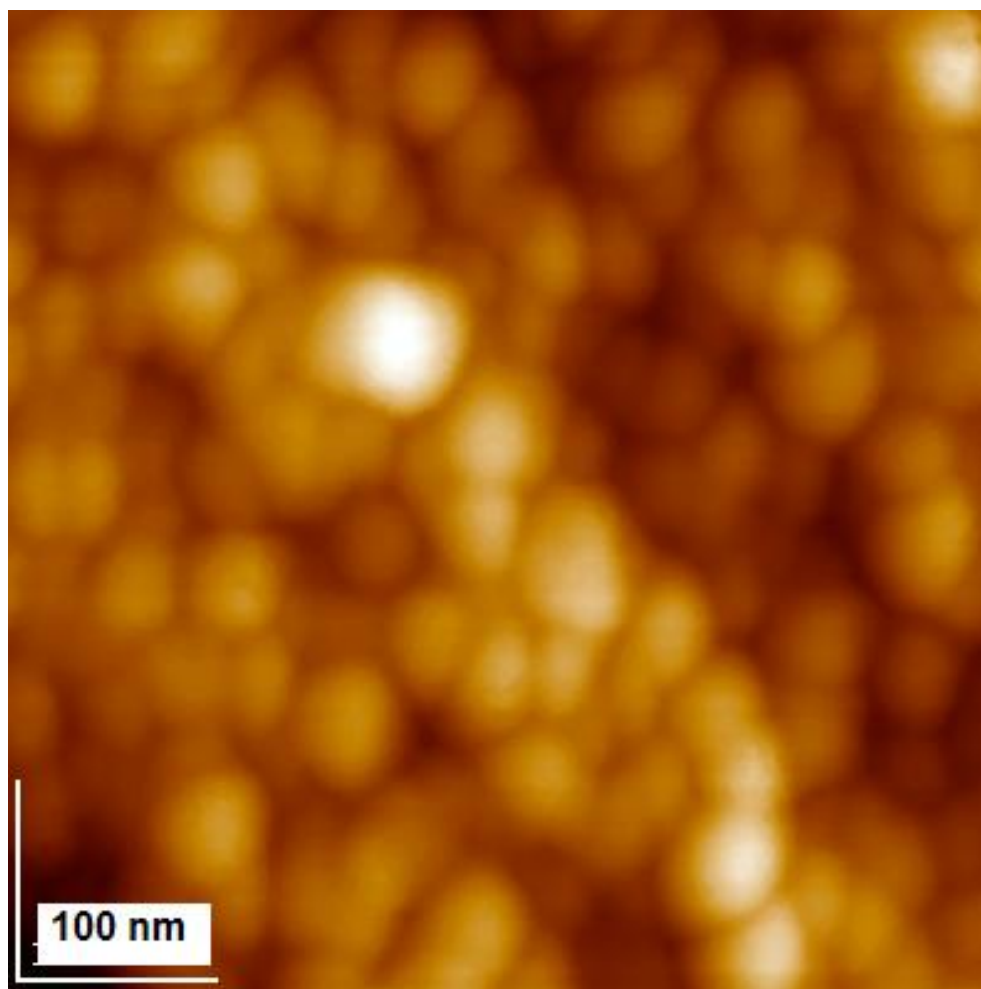
26. Ji-Hong Yoo, Seung-Ho Anh, Jung-Gu Kim, Sang-Yul Lee, Surface and Coating Technology, 2002, 157, 47-54.
27. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion Science, 2003, 45, 1257-1273.



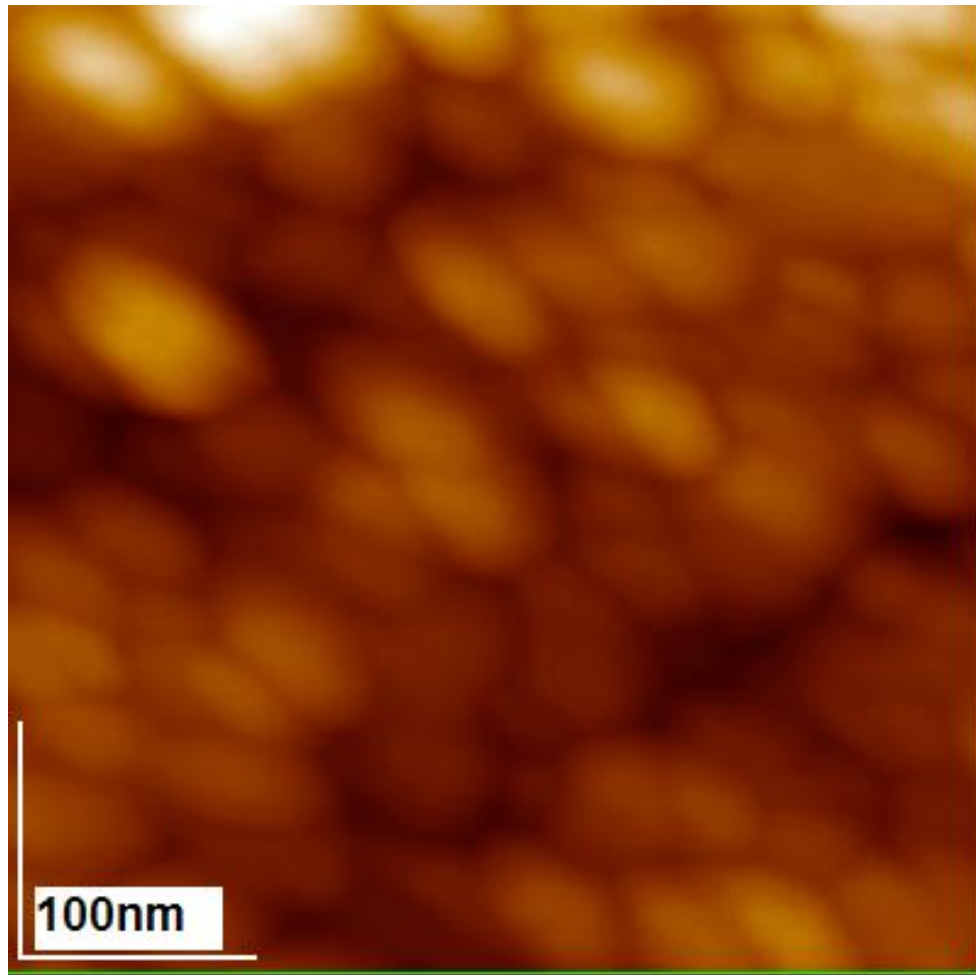
1 X-ray diffraction patterns of the coated steels.



a

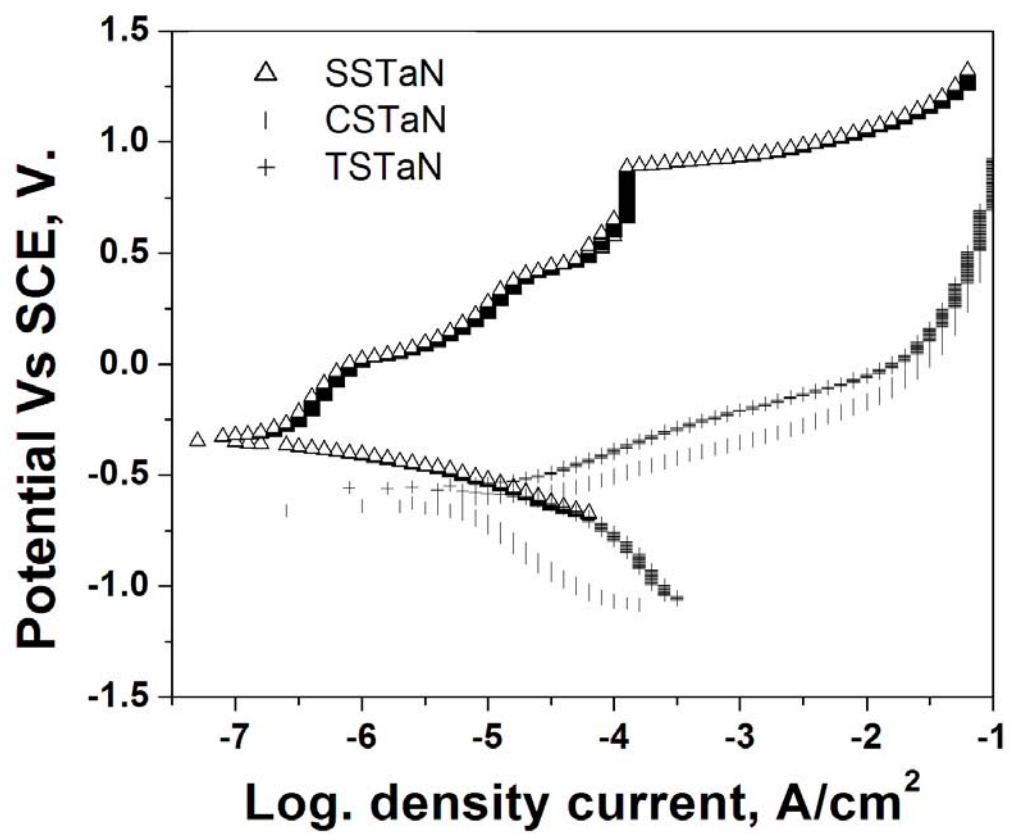


b

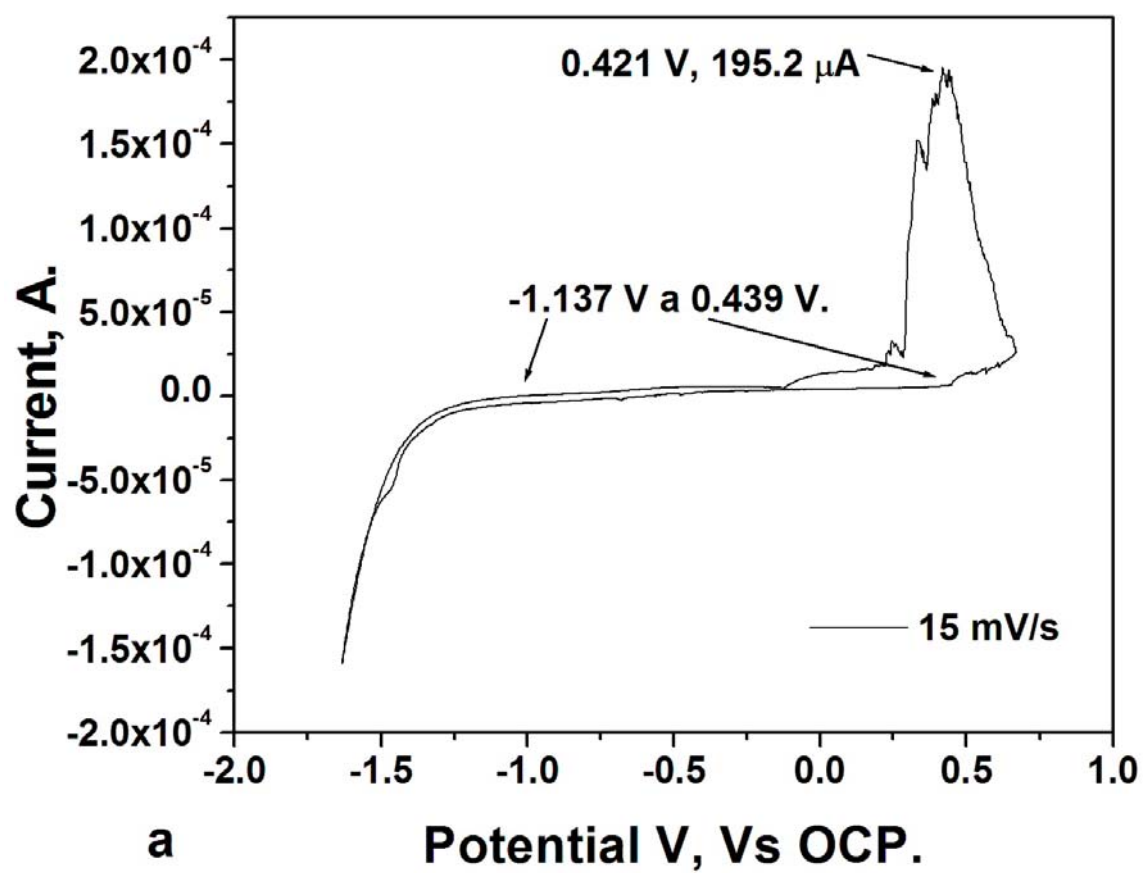


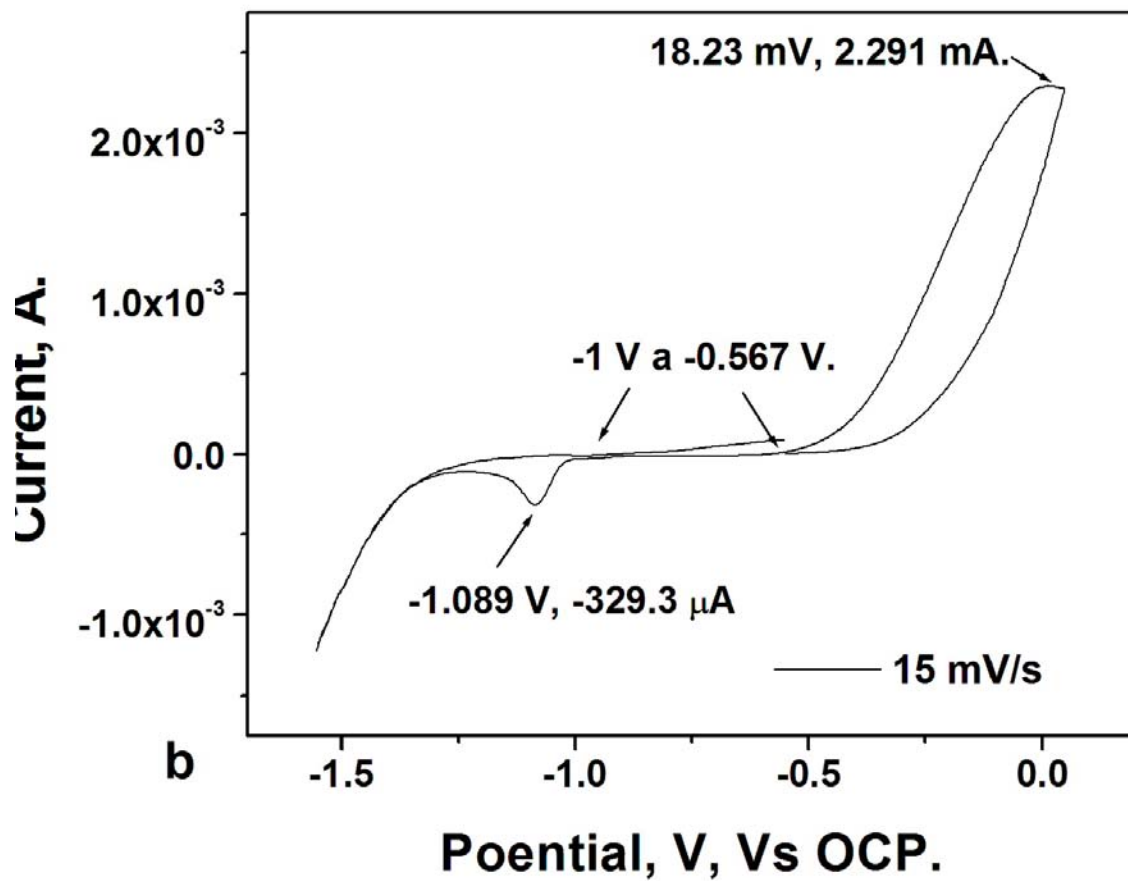
c

2 AFM images of TaN film surface, a CSTaN, b TSTaN, c SSTaN.

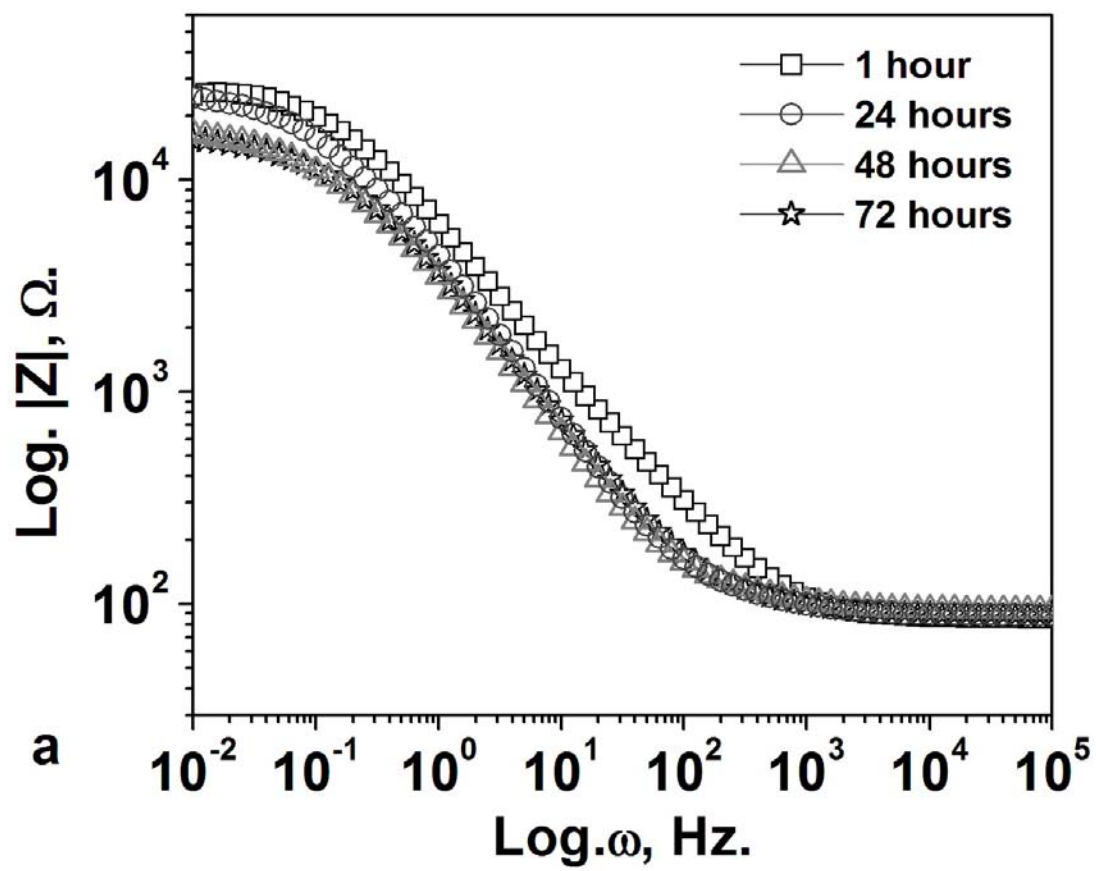


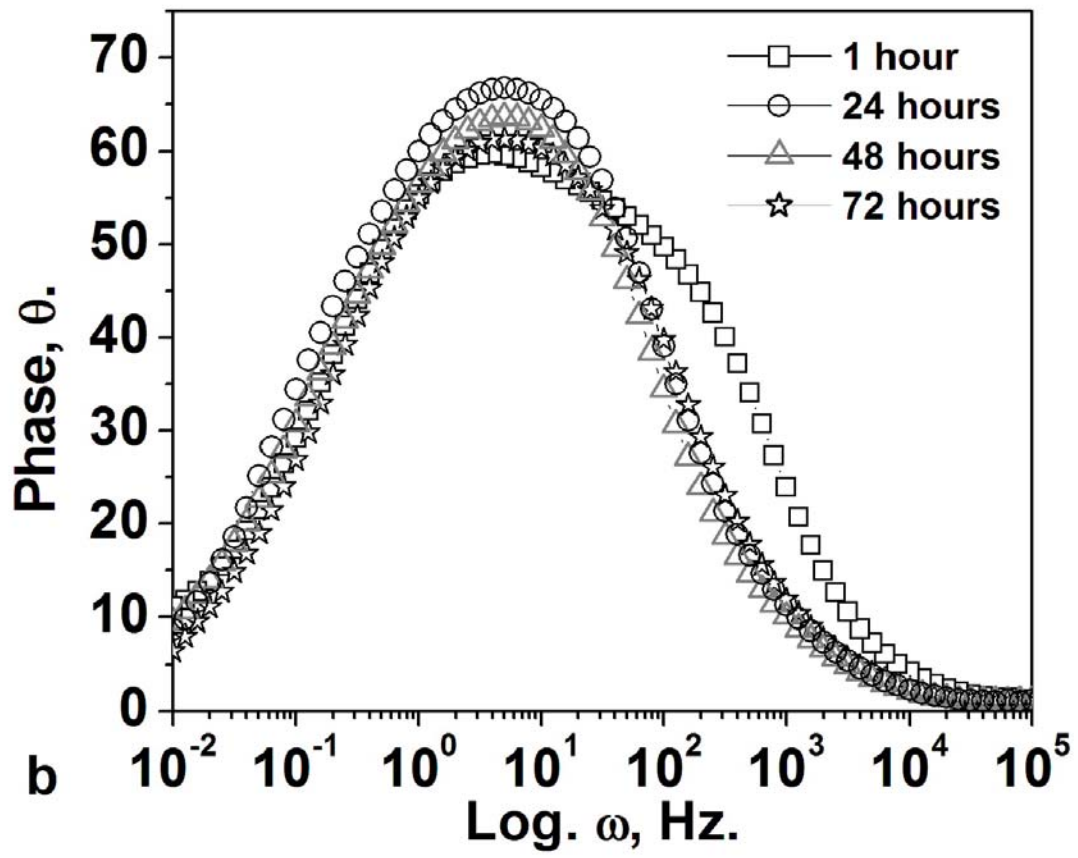
3 Polarization scans of the TaN coated steels in a 3% NaCl solution after two hours of immersion.

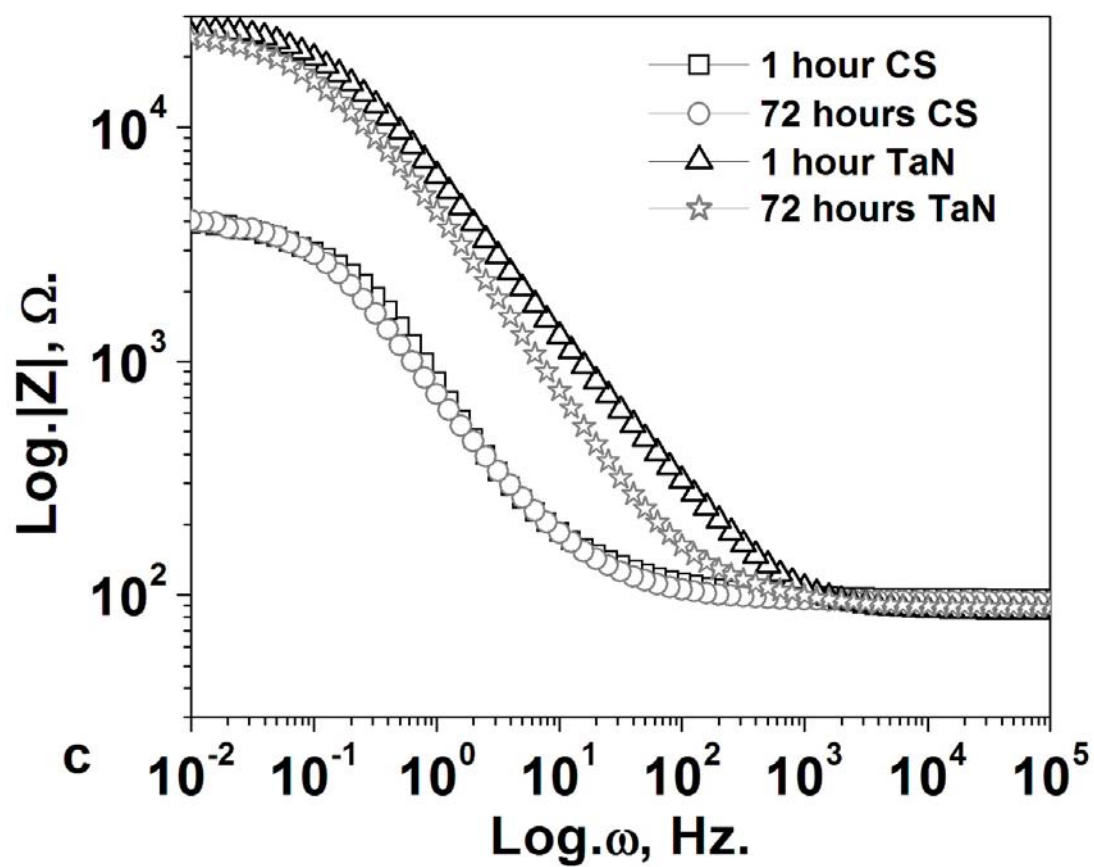




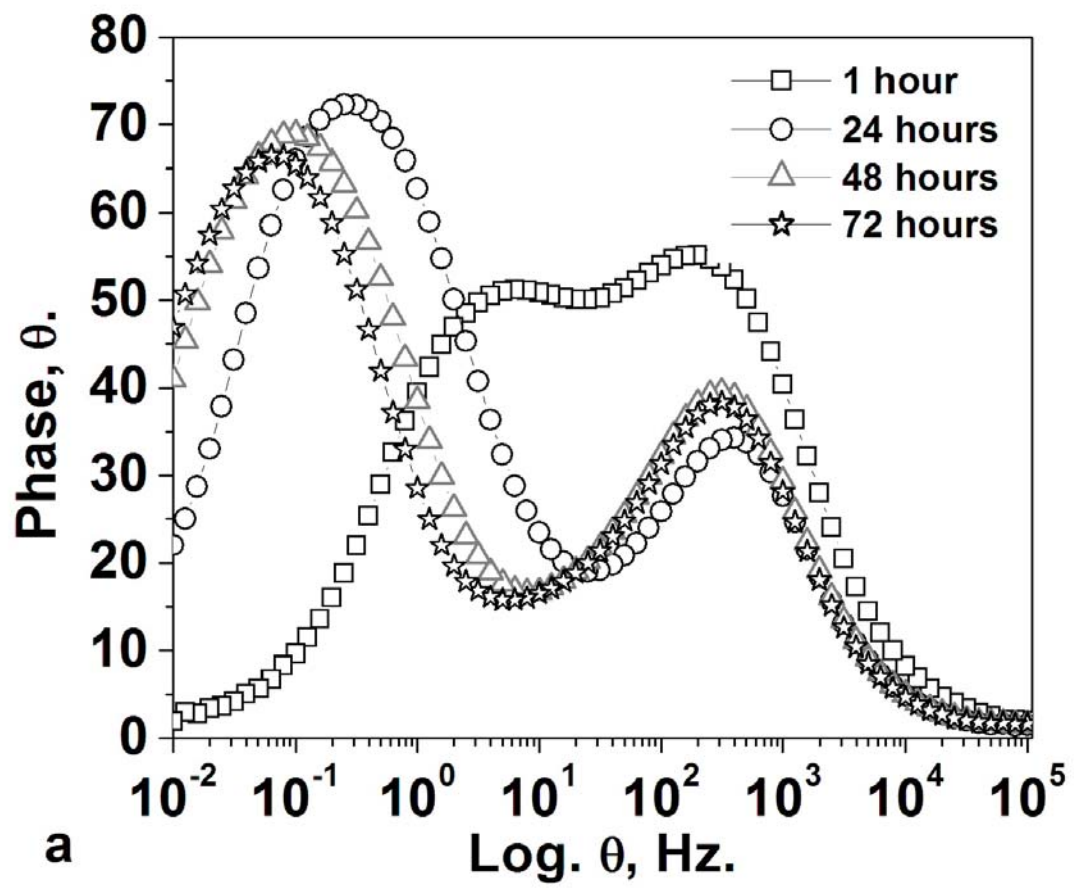
4 Cyclic voltammograms run on TaN coated steels after two hours of immersion in 3% NaCl, a SSTaN, b CSTaN.

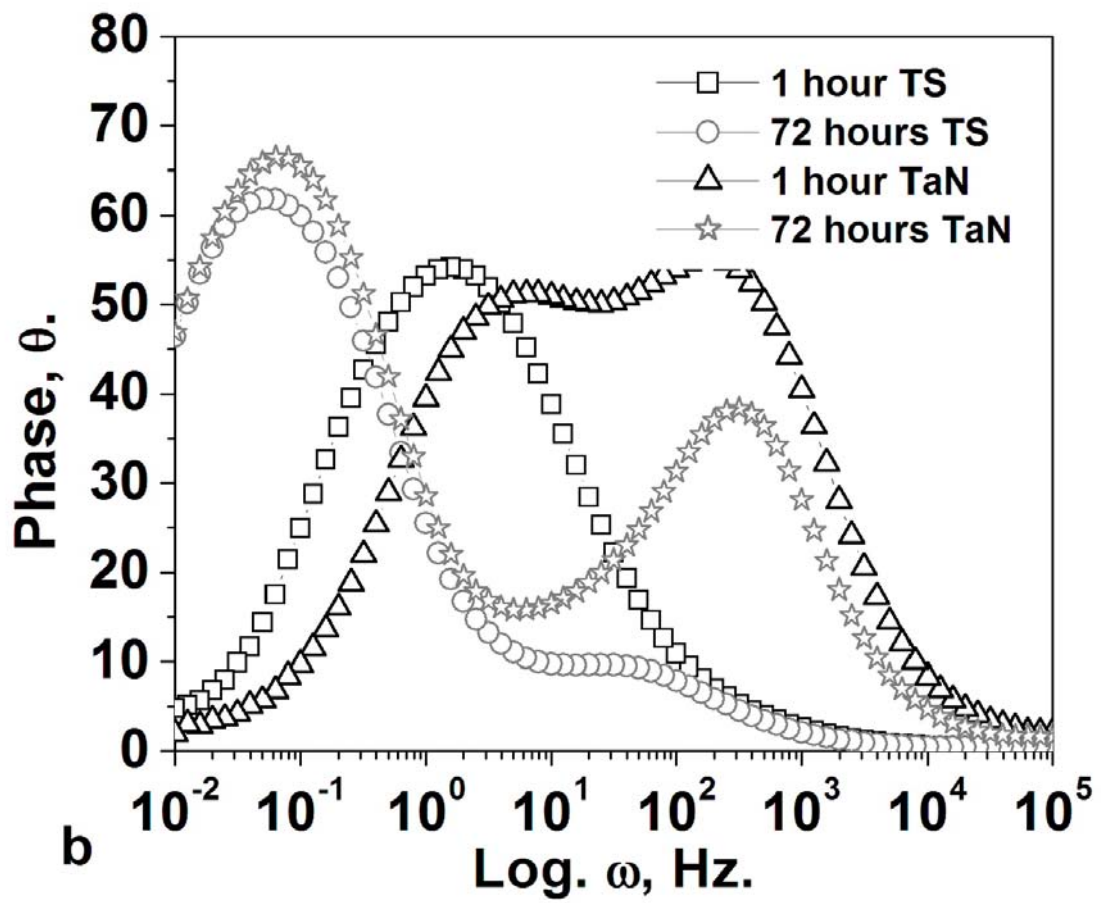




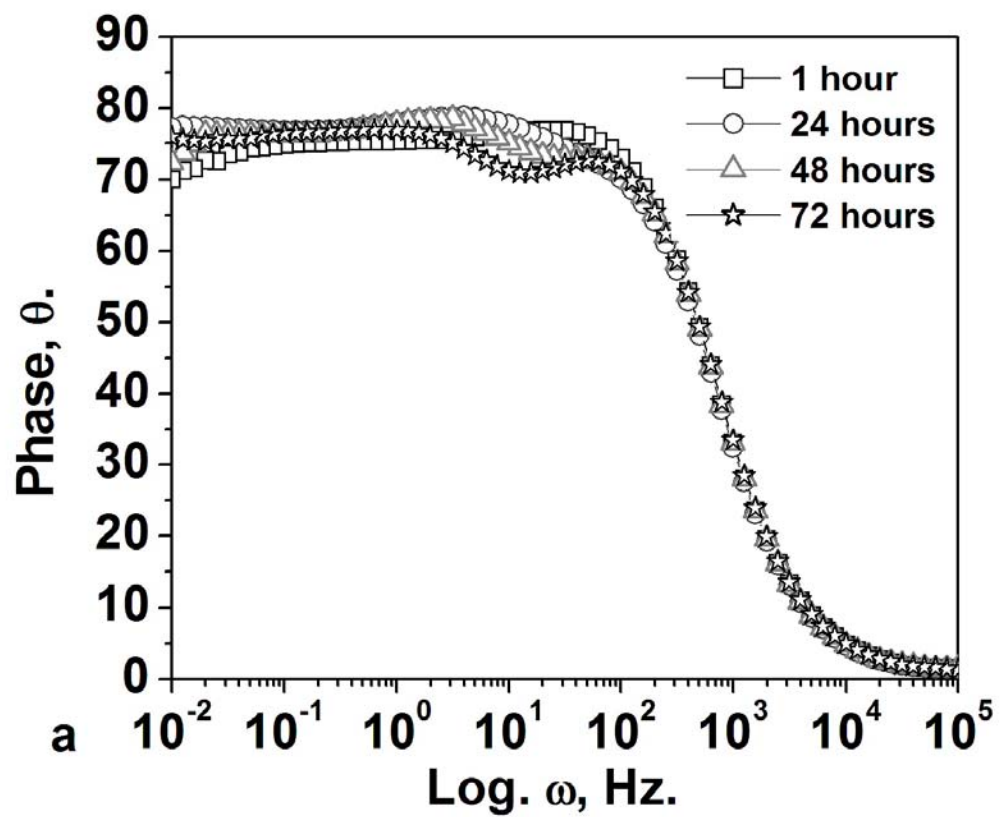


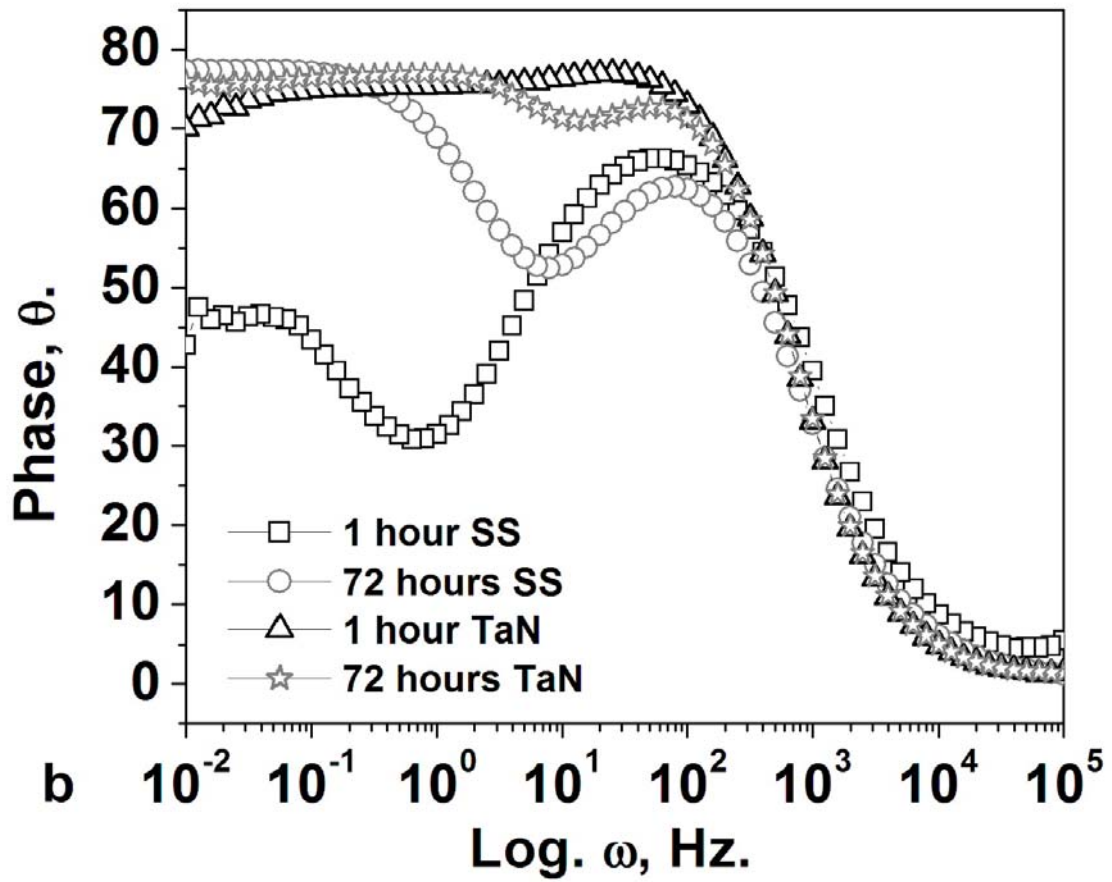
- 5 Impedance spectra, a Bode plot CSTaN, b Phase representation of the CSTaN, c Bode, comparison the impedance response of uncoated and coated steel



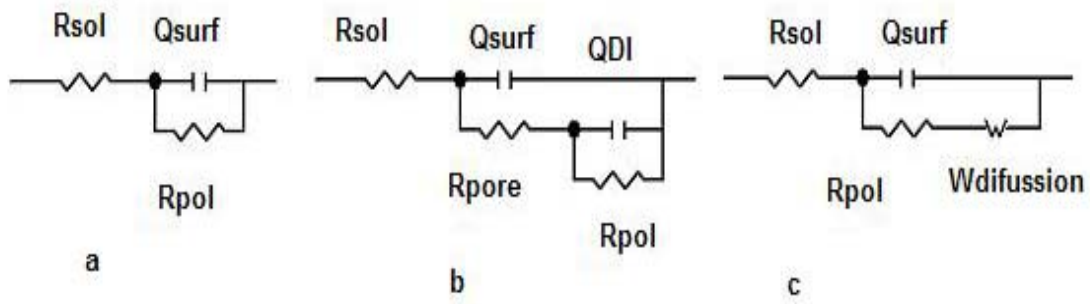


6 Impedance spectra a Phase representation of the TSTaN system, b Phase, comparison the impedance response of uncoated and coated tool steel.

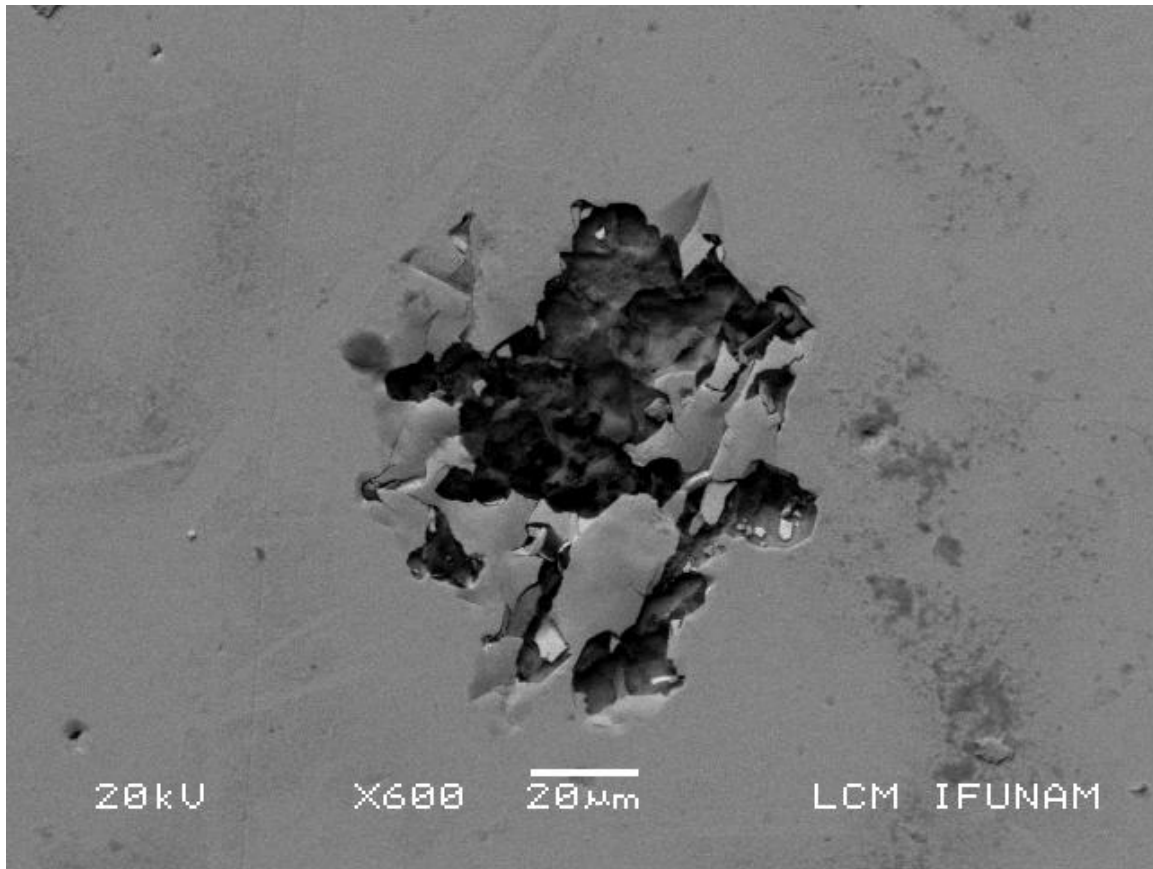




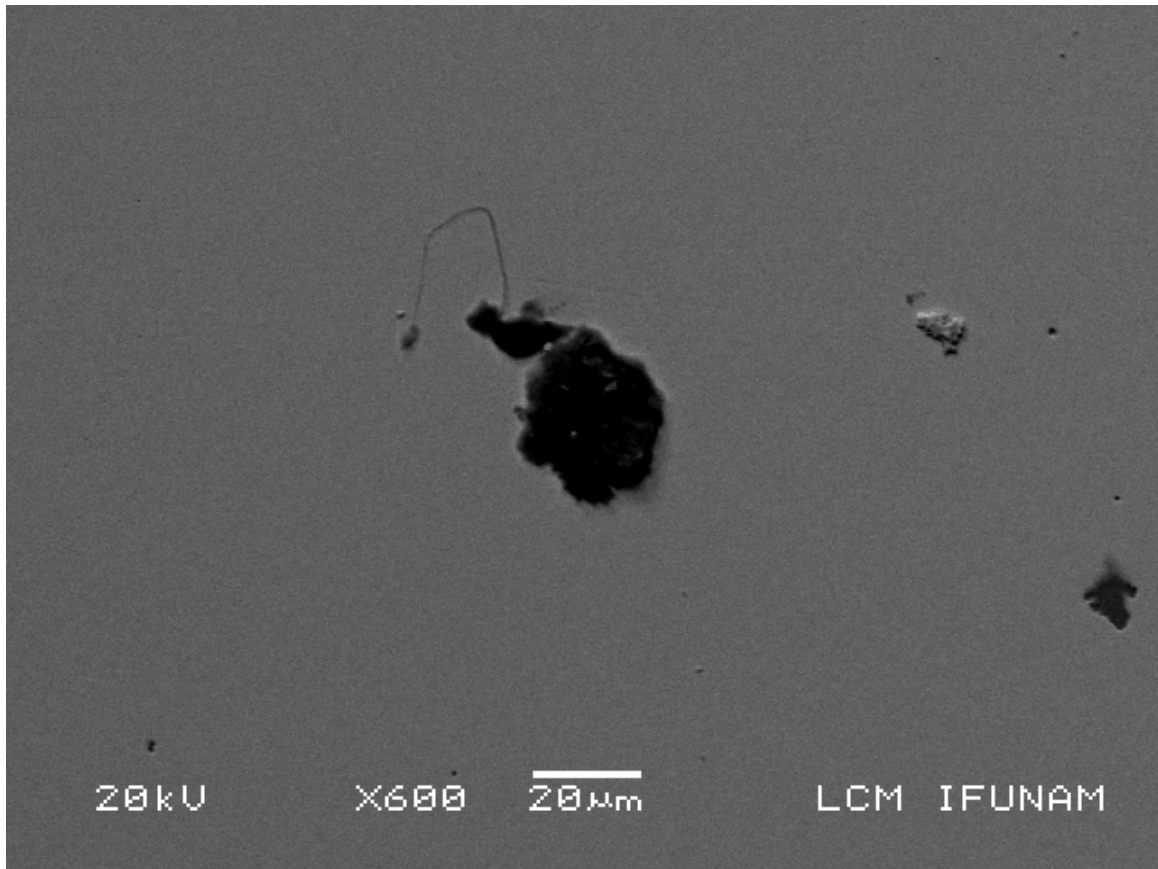
7 Impedance spectra, a Phase representation of the SSTaN system, b Phase, comparison the impedance response of uncoated and coated stainless steel.



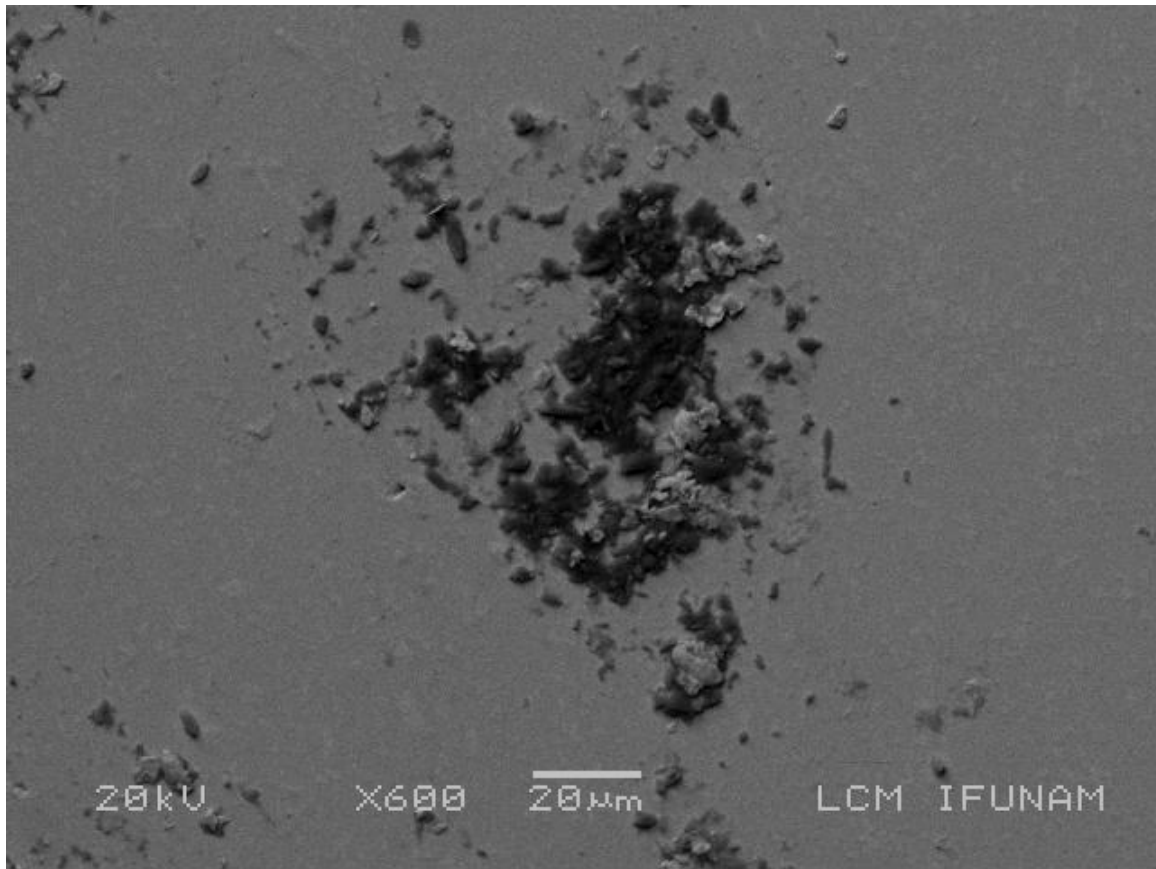
- 8 Equivalent circuits for the corrosion behaviour of the electrochemical system used in the simulation of the EIS spectra, a Charge transfer process, b Two times process, c Diffusion process.



a

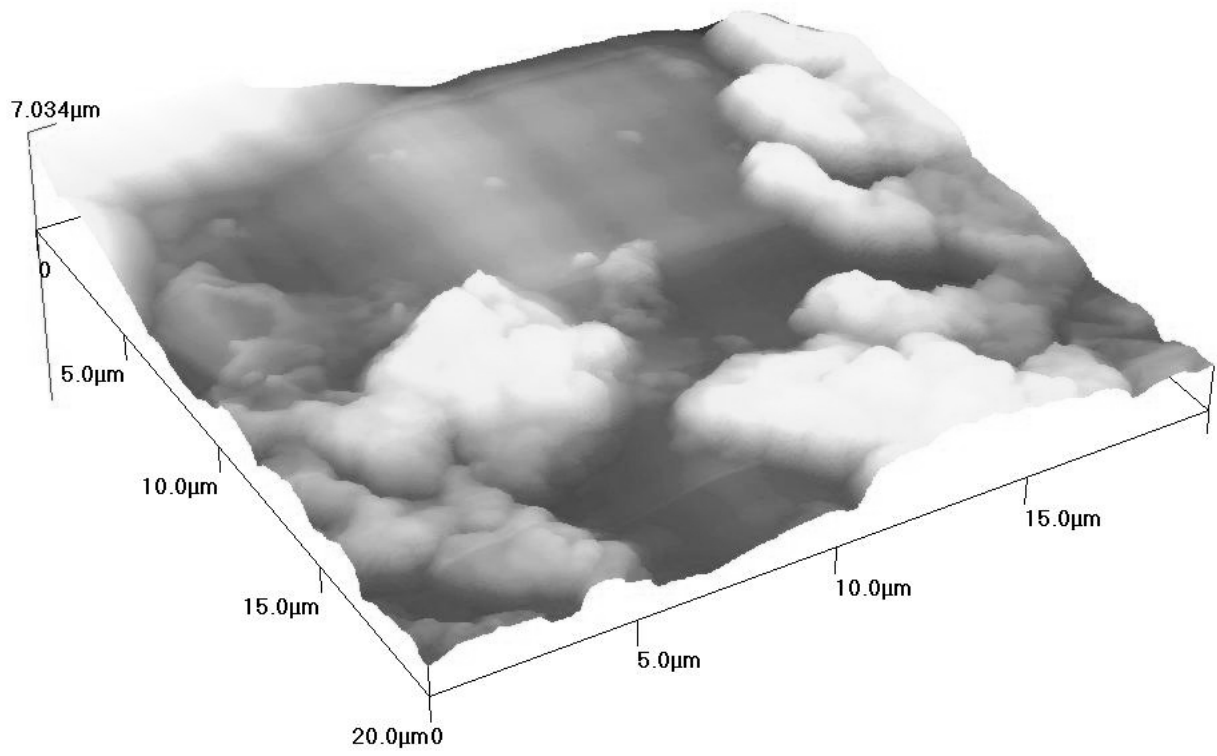


b

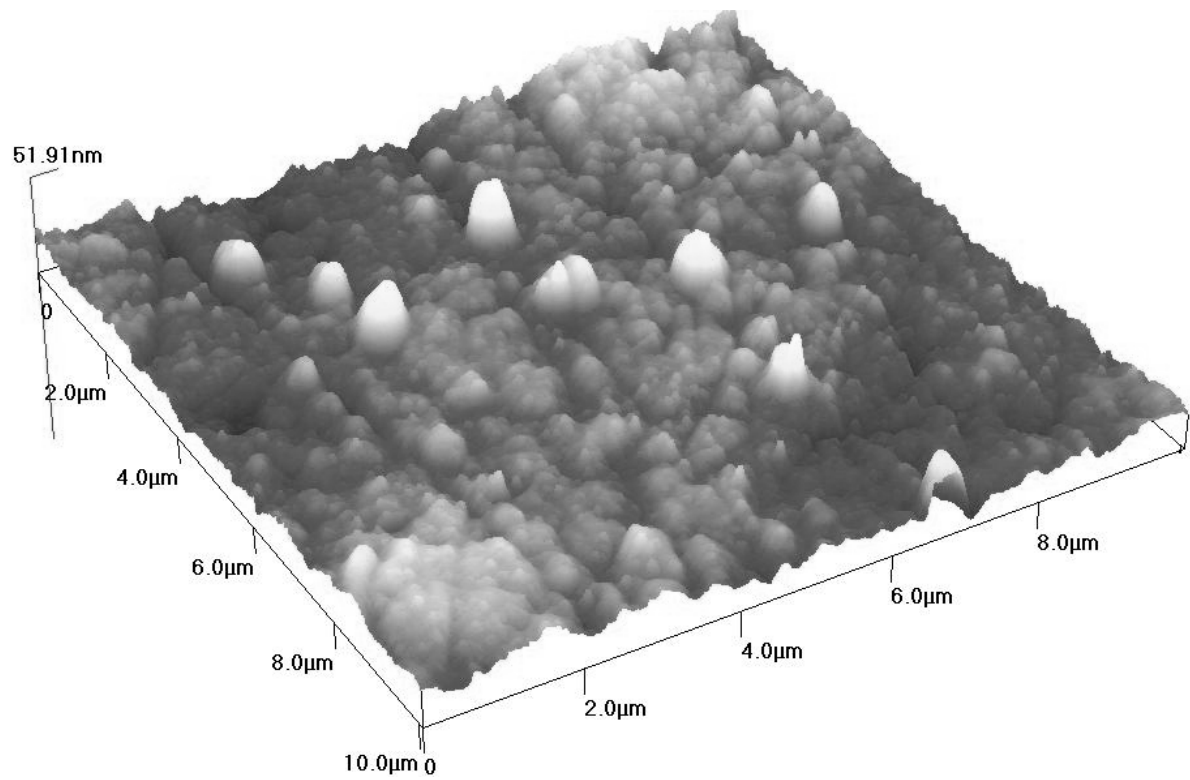


c

- 9 SEM micrographs of the surface films after 72 hours of immersion in the 3% NaCl, a CSTaN system, b SSTaN system, c TSTaN system.

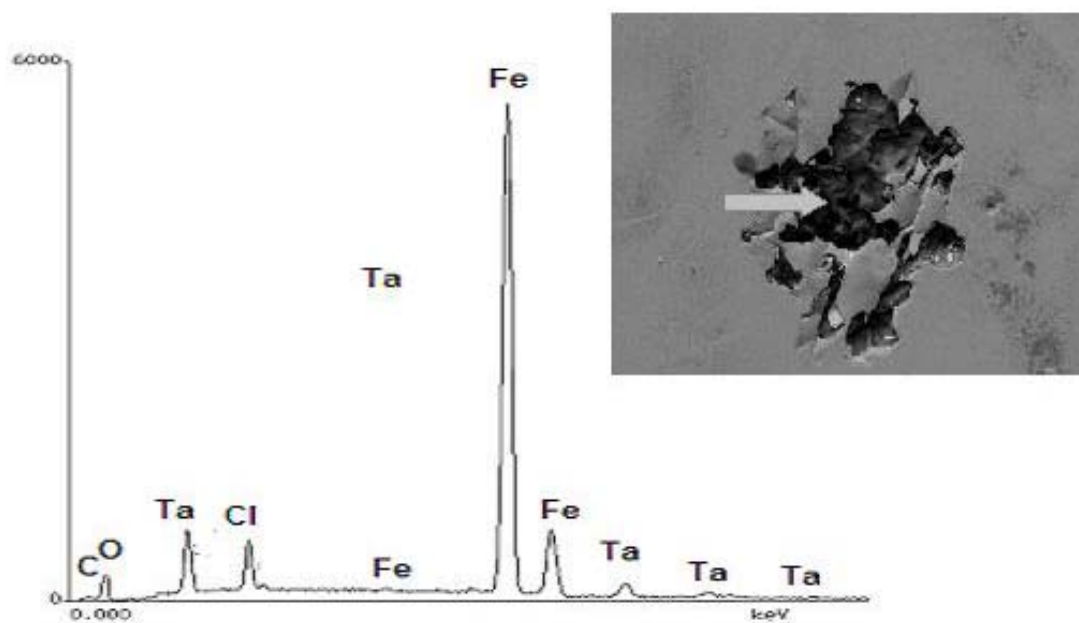


a

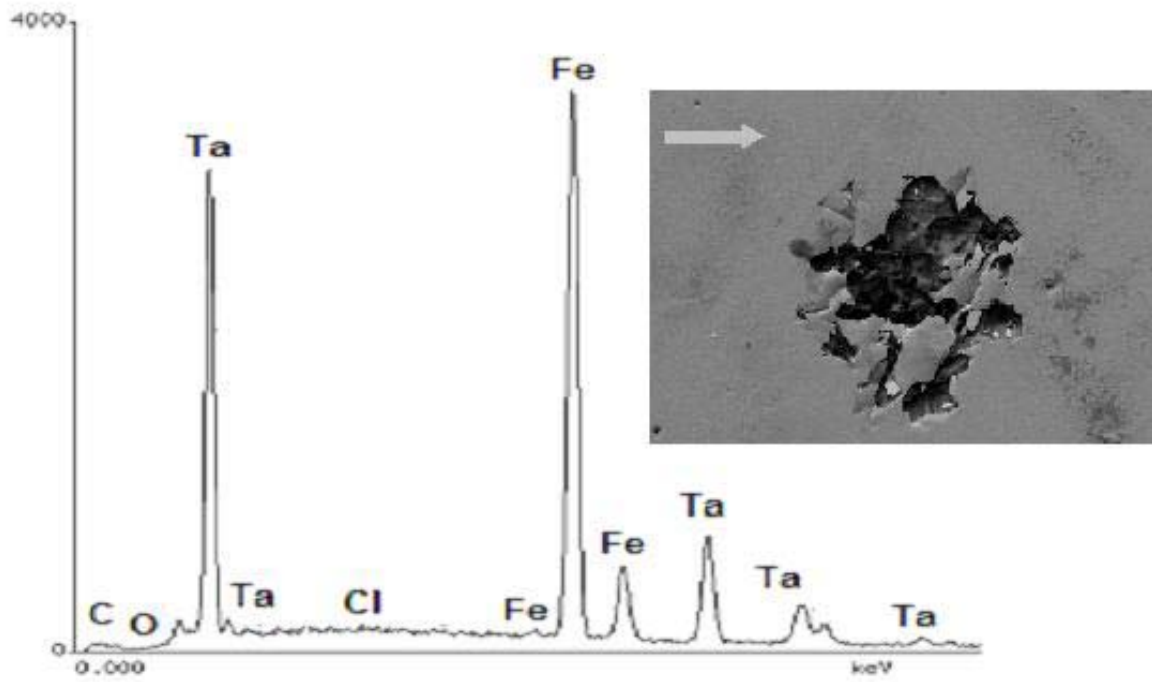


b

10 AFM micrographs of the uncoated and coated CS steel after 72 hours of immersion in the 3% NaCl, a CS, b CSTaN system.



a



b

11 Chemical analysis by EDX in the CSTaN system surface after 72 hours of immersion in the 3% NaCl, a Delamination area, b Area without delamination.

Steels		Elements (%)							
AISI	UNS	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V
1018	G10180	0.18	0.20	0.75					
M2	T111302	0.85			4.2		5.0	6.2	1.85
304	S30400	0.08	1.0	2.0	19.0	9.0			

Table 1 Chemical composition of the substrates, in weight percentage.

Specimens	- E (OCP) mV	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Rp $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Porosity P.
CS	628	20	0.34	NA
CSTaN	591	1.34	35.1	0.0064
TS	630	17.1	0.36	NA
TSTaN	562	2.25	1.8	0.0954
SS	192	0.683	53.3	NA
SSTaN	177	0.177	232.5	NA

Table 2. Electrochemical polarization parameters in the 3% NaCl solution after two hours of immersion time.

Specimens	Immersion time	Qsurf	n	Rpol
	hrs	$\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$		Ωcm^2
CS	1	172.2	0.776	3896
	24	220	0.749	4103
	48	207.9	0.748	4107
	72	215.3	0.739	4081
CSTaN	1	38.9	0.719	29760
	24	60.7	0.761	24880
	48	65.9	0.777	16750
	72	61.7	0.795	15900

a

Specimens	Immersion time hrs	Qsurf $\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$	n	Rpore Ωcm^2	QDI $\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$	n	Rpol Ωcm^2
TS	1	168.9	0.832	48.9	142.3	0.809	5781
	24	223.4	0.812	61.2	779.1	0.801	4432
	48	310.2	0.782	59.8	1584	0.881	3632
	72	412.3	0.729	62.5	2338	0.885	3025
TSTaN	1	5.2	0.862	1813	14.5	0.791	73350
	24	8.3	0.857	815	125.6	0.850	45143
	48	10.7	0.834	566.2	307.6	0.908	26490
	72	14.1	0.799	593.4	458.5	0.892	19430

b

Specimens	Immersion time	Qsurf	n	Rpore	Qsurf	n	Rpol	WDifussion
	hrs	$\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$		Ωcm^2	$\mu\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}\Omega$		$\text{M}\Omega\text{cm}^2$	$\text{cm}^{-2}/(\text{s}\Omega)^2$
SS	1	6	0.837	14680	59	0.781	0.130	
	24	11.4	0.859	4132	17.3	0.868	0.379	
	48	9.6	0.862	3791	15.9	0.877	0.424	
	72	8.4	0.862	3487	14.8	0.889	0.473	
SSTaN	1	7.1	0.888				1.319	0.142
	24	7.6	0.876				1.409	0.236
	48	7.8	0.875				1.234	0.287
	72	7.9	0.852				1.119	0.821

c

Table 3 Electrochemical parameters obtained by EIS simulation using equivalent circuits.